

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIÓN

Universidad de Cantabria



Trabajo Fin de Máster

**Estudio y optimización de la respuesta termoplasmónica
de nanoestructuras híbridas**

**Study and optimization of the thermoplasmonic response
of hybrid nanostructures**

Para acceder al título de
Máster universitario en ciencia e ingeniería de la luz

Autor: Javier Cachón Ortiz

Octubre 2020

AGRADECIMIENTOS

Hay mucha gente que me ha apoyado para llegar a este momento de mi vida, y que sin ellos no hubiera sido posible terminar este trabajo. Todos ellos merecen su propio párrafo aquí, sin embargo esto no es posible puesto que llenarían páginas enteras.

En primer lugar quiero agradecer el esfuerzo que han realizado mis padres y mi hermano durante estos veintitrés años. Apoyándose tanto en los buenos tiempos como en los malos. Pero sobretodo por estar ahí. Mi agradecimiento no es cuantificable.

Agradecer a mi director Pablo Albella, por guiarme tanto en este trabajo como en este campo en general y por contagiarme su entusiasmo por la ciencia. Sin él este trabajo no hubiera existido.

Agradecer también al grupo de Óptica dirigido por Paco González Fernández y Fernando Moreno Gracia, co-director del trabajo, por haberme introducido en el ámbito científico de investigación en este área maravillosa de la física.

Por supuesto, quiero agradecer todo el apoyo (y las noches de cervezas) de mis amigos, tanto los nuevos como viejos desde mis inicios hasta el día de hoy. Sin ellos, todos estos años habrían sido mucho más duros.

Finalmente, un agradecimiento especial Javier González Colsa por todas las conversaciones (del ámbito físico y otros tipos) en el bar a lo largo de estos últimos años que me han mantenido a flote y han permitido llevar este trabajo a buen puerto sin demasiados naufragios.

RESUMEN

Este trabajo se centra en el campo de la nanofotónica, y de forma más específica, en el de la plasmónica donde se han estudiado nanoestructuras para la generación y control de radiación térmica. Para ello, se ha profundizado en la influencia de parámetros fundamentales que intervienen en estas estructuras, como son el tamaño de las partículas, su distribución o el número de ellas. Se ha estudiado con detalle una única nanopartícula cuyo comportamiento puede explicarse mediante la teoría de Mie para, a continuación, aumentar los grados de libertad del sistema al añadir más nanopartículas que traen consigo nuevos parámetros para ser estudiados. Después se introducen las partículas híbridas, compuestas por metal y dieléctrico, en las que se observan las distintas interacciones plasmónicas además de otros efectos fotónicos y su relación con la generación de calor y la posibilidad de direccionarlo donde deseemos. Todo el trabajo está marcado en el campo del modelado óptico, para lo que ha hecho uso de un software de resolución FDTD electromagnético y térmico además de la creación de los códigos pertinentes para la obtención y análisis de datos.

ABSTRACT

This work is centered on the field of nanophotonics, focusing on the study of plasmonic where nanostructures for heat generation and thermal radiation control are studied. More specifically, we want to deepen into the influence of the most fundamental parameters which intervene in these structures, such as particle size, their distribution, or their number. One nanoparticle is studied with detail whose behavior can be explained through Mie theory, then the degrees of freedom are increased when we add more nanoparticles which in turn bring new parameters to be studied. Afterward, hybrid particles, made from metallic and dielectric materials, are introduced where several plasmonic interactions and other photonic effects are observed along with their relation towards heat generation and heat directionality. All work done sits on the grounds of optical modelling framework, for which electromagnetic and thermal FDTD resolution software was used along with the creation of relevant code for the purpose of obtaining and analyzing data.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Nanofotónica y sus aplicaciones	1
1.2	Objetivos y motivación	2
1.3	Distribución de la memoria	3
2	Electromagnetismo y óptica	4
2.1	Ecuaciones de Maxwell	4
2.1.1	Interpretación de las ecuaciones de Maxwell	5
2.1.2	Obtención de constante dieléctrica	6
2.1.3	Modelos clásicos de interacción luz materia	9
2.2	Métodos de resolución de las ecuaciones de Maxwell: analítico y numérico . .	13
2.2.1	Analítico: Teoría de Mie	14
2.2.2	Numérico: Elementos finitos en el dominio del tiempo (FDTD)	18
3	Plasmónica: Plasmones superficiales (SPP's) y plasmones localizados (LSPR's)	20
3.1	Fundamentos de la plasmónica: SPP's y SPR's	21
3.1.1	Ondas evanescentes	21
3.1.2	Plasmones superficiales (SPP's).	22
3.1.3	Plasmones superficiales localizados (LSPR's).	23
4	Transporte radiativo y propagación térmica	27
4.1	Teorema de Poynting	27
4.2	Ecuación del calor	28
4.2.1	Aproximación para una esfera aislada	29
4.3	Estudio térmico de una esfera de oro	30

5	Resultados y discusión	32
5.1	Estudio de una nanopartícula y dependencia radial	33
5.2	Ampliación a dímeros	35
5.3	Generación de calor en múltiples partículas	39
5.4	Introducción a partículas híbridas	44
6	Resumen, conclusiones y trabajo futuro	48
	Bibliografía	54
	Apéndices	55
A	Teoría de Mie	56
A.1	Desarrollo de la teoría	56
A.2	Aplicación: LSPR	60
B	Deducción de la forma funcional del campo: SPP y LSPR.	63
B.1	Descripción del campo electromagnético de un SPP	63
B.2	Descripción del campo eléctrico de un LSPR	67

Capítulo 1

Introducción

1.1. Nanofotónica y sus aplicaciones

La nanofotónica es un área de la fotónica que estudia la interacción de la luz con los sistemas a escala nanométrica. Este campo de investigación es de gran interés debido a que a medida que se reduce la escala de estos sistemas, se comienza a observar comportamientos no presentes a escalas macroscópicas. Estos fenómenos pueden ser útiles en distintos campos tan distintos entre sí como pueden ser el de la medicina y el de cosmética. Dentro del campo de la nanofotónica se encuentra el área de la plasmónica, que es el marco teórico de este trabajo. La plasmónica trata de describir la interacción de la luz con el plasma de un metal cuando el sistema en cuestión se encuentra en la nanoescala. El estudio de los científicos en este campo a lo largo de las últimas décadas hasta día de hoy, ha traído el surgimiento de innumerables aplicaciones. Algunas de estas se mencionan a continuación.

Cuando la luz interacciona con estructuras metálicas cuyas dimensiones son inferiores a la longitud de onda incidente, se producen fenómenos ópticos que pueden ser controlados. Estos efectos pueden ser aprovechados de tal manera que mejoren enormemente algunos dispositivos ópticos. Uno de los muchos ejemplos de uno de estos casos que se puede destacar es el de las células solares. Los efectos plasmónicos aplicados a estos dispositivos puede hacer que mejoren sus propiedades ópticas aumentando así su rendimiento y potencia.

Otra aplicación de la plasmónica en ámbito técnico que podemos destacar es su uso en la liberación localizada de fármacos y la terapia fototérmica. Las nanopartículas que comúnmente son utilizadas en el ámbito de la medicina suelen ser utilizadas como medios de transporte, o apoyo, para la funcionalización o encapsulamiento de los fármacos. Algunos ejemplos de nanopartículas utilizadas en este ámbito pueden verse en la [Figura 1.1](#), siendo algunas de las más comunes el liposoma, el quantum-dot y las nanopartículas metálicas. Con estas nanopartículas se ha conseguido mejorar las capacidades terapéuticas al reducir la cantidad de dosis necesaria para que sean efectivas estas terapias, reduciendo así la probabilidad de reacciones no deseadas. En este tipo de terapias es de particular interés el uso de las

nanopartículas metálicas que una vez introducidas en un organismo, son capaces de adherirse a las células objetivo y son calentadas mediante resonancias plasmónicas para destruirlas.

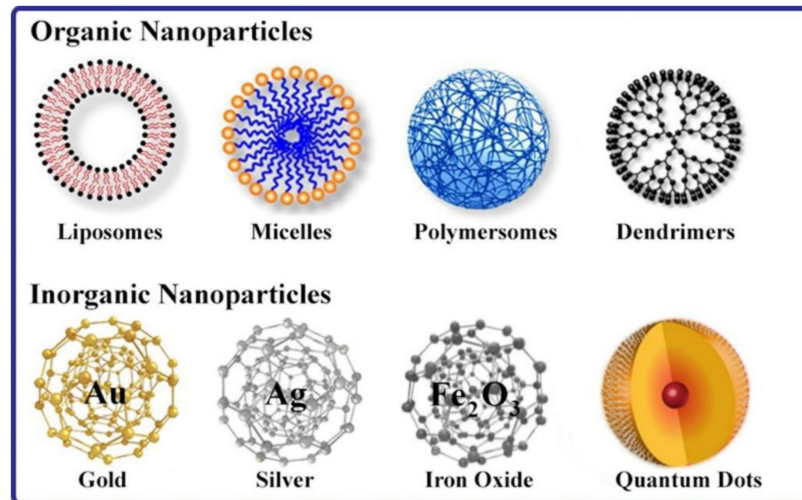


Figura 1.1. Ejemplos de tipos de nanopartículas comúnmente utilizadas en diversos campos.

Finalmente, otra de las aplicaciones más interesantes de la plasmónica es el diseño de sistemas sensores. La alta sensibilidad que presentan las nano-estructuras plasmónicas a los cambios en su entorno dieléctrico local, ha llevado al desarrollo de nuevas estrategias y sistemas de detección para el análisis y la identificación de químicos o de material biológico.

1.2. Objetivos y motivación

El enfoque de este trabajo se centra en el estudio de las interacciones plasmónicas localizadas, *Localized Surface Plasmons* (LSP) en distintas configuraciones de nanoestructuras. Se busca estudiar los parámetros fundamentales de este tipo de estructuras para ver como absorben cuando cuando son excitadas con luz, y aprovecharse de este efecto para poder utilizarlas como fuentes térmicas. Una vez se tienen estas fuentes, se estudia como irradiarán, y se valorará posibles formas y estrategias para poder controlarlas. Se comenzará estudiando la nanosetruktura más simple, la esfera metálica, con el objetivo de determinar los parámetros fundamentales que se involucran en la resonancia plasmónica y lo consecuente generación de calor. Más adelante, se añaden más naopartículas ampliando así los grados de libertad, y se estudian la interacción plasmónica de estos nuevos sistemas con los nuevos parámetros que surjan. Finalmente, se introducen nanopartículas híbridas cuyos parámetros térmicos pueden ser aprovechados para la localización de la propagación de calor una vez conocida sus características de interacción plasmónicas.

1.3. Distribución de la memoria

La memoria de este trabajo se divide en seis secciones. En primer lugar, se ha realizado una introducción en el que se establece el estado del arte del campo de las aplicaciones plasmónica y donde se ha expuesto la motivación y objetivos del trabajo presentado.

La segunda sección corresponde a una introducción teórica de los fundamentos del electromagnetismo donde se presentan los conceptos básicos para entender el origen de las interacciones estudiadas en este trabajo. Aquí se exponen también los modelos clásicos de interacción de la materia que explican el origen de las propiedades ópticas de los materiales, y se presentan los métodos de resolución de los problemas electromagnéticos más comunes.

En la tercera sección se explica el origen de las interacciones estudiadas, la plasmónica, a partir de los conceptos previamente expuestos. Primero, se explica el concepto de onda evanescente que es crucial para poder entender la plasmónicas. A continuación, se procede a realizar el desarrollo matemático de los dos tipos principales de plasmones, los plasmones superficiales y los plasmones localizados siendo estos últimos el punto central de este trabajo.

En la cuarta sección se introducen las nociones básicas de la propagación térmica, donde nos centramos en el teorema de Poyting y la ecuación del calor como expresión que rige el comportamiento de la propagación térmica. Además, en esta sección se presentan los resultados de propagación térmica de una esfera donde se comparan resultados numéricos con los de una resolución analítica por aproximación.

En la quinta sección se presentan los resultados obtenidos en este trabajo. En primer lugar se muestra el estudio realizado para una única nanopartícula. A continuación, este estudio se extiende a la influencia de la distancia entre dos nanopartículas para posteriormente estudiar la influencia del número de estas. Por último, se introducen las nanopartículas híbridas con el fin de aprovecharse de las propiedades de materiales distintos para conseguir efectos deseables en aplicaciones plasmónicas.

En la sexta sección, se realiza un resumen del trabajo y se exponen las conclusiones resultantes y los posibles trabajos futuros para continuar con esta línea de trabajo.

Capítulo 2

Electromagnetismo y óptica

En este capítulo se resumirán de la forma más relevante posible los conceptos electromagnéticos y ópticos necesarios para comprender la naturaleza de la interacción luz-materia hasta el nivel nanométrico que más adelante nos permitirán conocer las condiciones que deben cumplirse para producir excitaciones plasmónicas en un medio material.

Partiendo de las definiciones de campos definidas por las ecuaciones de Maxwell, se introducirán los conceptos clave para la descripción de la interacción radiación-materia a nivel macroscópico así como algunas de sus magnitudes fundamentales más importantes.

Por último, se describirán los modelos clásicos de interacción luz-materia que tienen como objetivo definir la expresión que rige el comportamiento de las constantes dieléctricas de un material en función de la frecuencia de la radiación incidente.

2.1. Ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell representan la herramienta matemática fundamental para describir las interacciones de la luz con la materia. Estas ecuaciones fueron desarrolladas dentro del marco de la física clásica, aun así han demostrado ser capaces de describir la realidad óptica con mucha precisión.

Los cuerpos cargados eléctricamente ejercen fuerzas electromagnéticas entre sí. Esta interacción se encuentra gobernada por las ecuaciones de Maxwell, que son capaces de describir toda interacción electromagnética para un sistema con ciertas condiciones de contorno. La dependencia en estas ecuaciones no es solamente con la carga eléctrica, si no que también existe una dependencia con la velocidad a la que se mueven dichas cargas.

2.1.1. Interpretación de las ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de de Maxwell, tal como fueron enunciadas originalmente por Faraday, parecían indicar un comportamiento de acción a distancia para este tipo de interacciones. Sería Maxwell, más adelante, el que introduciría el concepto matemático de campo para poder describir formalmente la interacción a pesar de no haber podido otorgar una descripción conceptual. El camino tomado por Maxwell resultó ser muy exitoso, ya que esta descripción permitió entender la luz como una onda electromagnética. Y además permitió explicar, de manera sencilla, la propagación de la radiación electromagnética así como su interacción con la materia mediante el uso de constantes ópticas de los materiales.

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.4)$$

donde $\vec{E}(\vec{r}, t)$ es el campo eléctrico, $\vec{H}(\vec{r}, t)$ es el campo magnético, $\vec{D}(\vec{r}, t)$ es el vector desplazamiento y $\vec{B}(\vec{r}, t)$ es la inducción magnética. El vector $\vec{j}(\vec{r}, t)$ y $\rho(\vec{r}, t)$ son la densidad de corriente y la densidad de carga respectivamente.

Estas ecuaciones, por orden de aparición son la **ley de Faraday**, la **ley de Ampère-Maxwell**, la **ley de Gauss** y la **ley de Gauss para el campo magnético**. La clave para poder interpretar, en la medida que sea posible, estas ecuaciones hace falta hacer uso de los conceptos de rotacional y divergencia

1. La **ley de Faraday** indica que el campo eléctrico puede tener como fuente una variación temporal de un campo magnético y que además esta variación temporal indica como de turbulento será el campo eléctrico en cuestión. El signo negativo da a entender que la variación temporal se opone a la turbulencia del campo eléctrico.
2. La **Ley de Ampère-Maxwell** Indica que el campo magnético tiene unas fuentes vectoriales dadas por la densidad de corriente y por la variación temporal del vector desplazamiento. De forma más cualitativa, esto quiere decir que las cargas eléctricas en movimiento producen turbulencias en el campo magnético.
3. La **Ley de Gauss para campos eléctricos** establece que el vector desplazamiento tiene unas fuentes escalares que se identifican con la densidad de carga. esto quiere decir que una distribución espacial de cargas eléctricas producen campos eléctricos que además se caracterizará por tener manantiales y sumideros definidos por densidades de carga positiva y negativa respectivamente.

-
4. La **Ley de Gauss para campos magnéticos** establece que la inducción magnética no tiene fuentes. Esta ecuación establece que el campo magnético no pueda tener manantiales ni sumideros. Para que esto se cumpla, todas las líneas de campo magnético deben ser cerradas

Resolver analíticamente estas ecuaciones no es posible salvo para el caso de una esfera o esferoide. Estas ecuaciones pueden particularizarse para el caso de materiales **lineales, homogéneos e isótropos** a través de las relaciones de constitución y de la ley de Ohm. Esta simplificación, suele realizarse como primera aproximación en algunos modelos sencillos, para ver la relación entre campo eléctrico y magnético de manera más sencilla.

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \epsilon \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \sigma \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.8)$$

donde ϵ y μ son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética respectivamente.

El sistema de ecuaciones expuesto muestra la relación intrínseca entre el campo eléctrico y el magnético, viéndose por tanto que no son independientes entre sí, y que son partes de un mismo concepto, el campo electromagnético.

2.1.2. Obtención de constante dieléctrica

Una vez visto el significado de las ecuaciones de Maxwell, podemos dar un paso más y explorar la influencia en la solución del tipo de material o la geometría. Estas condiciones, muchas veces, llevan a un sistema de ecuaciones sin solución analítica, por lo que generalmente la solución debe alcanzarse mediante aproximaciones numéricas.

En esta sección trataremos uno de los parámetros más importantes que intervienen en las ecuaciones de Maxwell, la **constante dieléctrica**, que después nos servirá para comprender y describir como interacciona la radiación con la materia.

Constante dieléctrica

La constante dieléctrica de un material es la magnitud física macroscópica que define el comportamiento de los materiales a los campos electromagnéticos que inciden sobre él. Esta constante guarda toda la información de interacción de un material. Y su magnitud depende principalmente de la estructura electrónica del medio, puesto que son los electrones los agentes que interaccionan con la radiación. Para encontrar la expresión que define la constante dieléctrica se aplica la transformada de Fourier a

las ecuaciones de Maxwell para expresarlas en función de la frecuencia. Las expresiones obtenidas son las siguientes.

$$\nabla \times \vec{E}_t(\vec{r}, \omega) = i\omega \vec{B}_t(\vec{r}, \omega) \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \vec{H}_t(\vec{r}, \omega) = -i\omega \vec{D}_t + \vec{j}_t \quad (2.10)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}_t(\vec{r}, \omega) = \rho_t \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_t(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (2.12)$$

donde ω representa la frecuencia angular y el subíndice t indica la función transformada. Con las transformadas se pretende observar las dependencias de la constante dieléctricas, y si su forma es real o compleja. Para continuar el desarrollo se considera un material metálico. Se define su densidad de corriente como $\vec{j} = \vec{j}_{ext} + \vec{j}_c$, donde $\vec{j}_c = \sigma \vec{E}$. Si se sustituye esta expresión en la ecuación de la ley de Ampère se obtiene:

$$\nabla \times \vec{H}_t(\vec{r}, \omega) = -i\omega(\epsilon + i\frac{\sigma}{\omega})\vec{E}_t + \vec{j}_{ext} \quad (2.13)$$

Comparando esta expresión y la ley de Ampère se tiene que $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon + i\frac{\sigma}{\omega}$. Esto confirma que la constante dieléctrica es compleja, y que en realidad se trata de una función de la frecuencia angular, tal como nos referiremos a ella a partir de ahora. También se relaciona la función dieléctrica con el índice de refracción por medio de la expresión $\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$, por lo que el índice de refracción también será complejo. Ambas expresiones pueden separarse en su parte real e imaginaria.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.14)$$

$$\tilde{n} = n + ik \quad (2.15)$$

De estas dos ultimas expresiones se obtiene un sistema de ecuaciones de las cuales se puede despejar la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica,

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.16)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.17)$$

O despejando la parte real e imaginaria del índice de refracción,

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (2.18)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (2.19)$$

Para comprender el significado físico del índice de refracción no hay más que analizar su comportamiento en un caso particular como es la onda plana. A pesar de que esto pueda parecer muy específico

hay que recordar que los frentes de onda complejos pueden expresarse en series de Fourier de senos y cosenos, por lo que las conclusiones que se obtengan son aplicables a cualquier tipo de onda electromagnética. Se considera una onda plana viajando en el eje z por un medio arbitrario, cuyo campo eléctrico viene dado por:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\tilde{n} \frac{\omega}{c} z - \omega t)} = E_0 e^{-k \frac{\omega}{c} z} e^{i(n \frac{\omega}{c} z - \omega t)}$$

Se pueden distinguir dos componentes claramente diferenciables en la onda. Por un lado, se tiene un término que contiene la parte real del índice de refracción y que solamente influye en la fase de la onda (exponencial compleja); es decir, establece como se propaga. Por otro lado, la parte imaginaria de la onda afecta únicamente a la amplitud de la misma por medio de una exponencial real por lo que aporta información sobre su atenuación en dicho material.

Atendiendo a la ecuación de onda plana y a los materiales que se encuentran en la naturaleza se puede describir el comportamiento que mostrarán de acuerdo al índice de refracción complejo a las longitudes de onda que corresponda. De manera general se distinguen dos casos, los *dieléctricos* que presentan una componente real del índice de refracción alta en el visible y una baja absorción dada por un bajo valor de su parte compleja. Por otro lado, se tiene los *metales*, que presentan una componente imaginaria alta y por lo tanto se caracterizan por una alta absorción. Estos casos entre otros pueden expresarse teóricamente mediante infinitésimos en la ecuación $\tilde{\epsilon} = n^2 + i2nk$.

1. Materiales no absorbentes ($k = 0$): En primera instancia hay materiales dieléctricos con tan poca absorción que se puede realizar esta aproximación. En este caso su constante dieléctrica queda definida como $\tilde{\epsilon} = n^2 + i2nk = n^2$, perteneciendo, junto con el índice de refracción, al cuerpo real.
2. Materiales algo absorbentes ($n \gg k$): Este caso se identificaría con materiales de comportamiento mixto donde existe una absorción considerable aunque se encuentran gobernados principalmente por la parte real del índice de refracción. En este caso la constante dieléctrica queda definida como $\tilde{\epsilon} = n^2 + i2nk = n^2$.
3. Materiales muy absorbentes ($k \gg n$): Este caso corresponde a materiales metales con alta absorción. Al aplicar la aproximación infinitesimal se obtiene una dependencia de la constante dieléctrica $\tilde{\epsilon} = -k^2 + i2nk$. Aquí el término más importante es el de la absorción asociado a la parte imaginaria del índice de refracción por lo que la propagación de luz será más limitada.

La constante dieléctrica, o análogamente índice de refracción, define como se comportará un material al interaccionar con radiación electromagnética y esto a su vez condicionara el tipo de interacciones, dadas como soluciones de las ecuaciones de Maxwell, que sufren y en que rango de frecuencias ocurren. Por este motivo, su conocimiento es imprescindible a la hora de diseñar sistemas ópticos que realicen una función concreta de acuerdo a nuestros intereses.

2.1.3. Modelos clásicos de interacción luz materia

Como se demostró en la sección anterior el conocimiento de la constante dieléctrica es imprescindible para conocer como será la interacción radiación-materia en un material dado. Es por este motivo que a continuación se debe explicar como se entiende la estructura de la materia cuantitativamente y cualitativamente para poder obtener la información a partir de los parámetros que definen su naturaleza.

De manera general, las constantes ópticas de los materiales se encuentran de manera experimental mediante la medición de magnitudes macroscópicas como son la absorbancia o la absorptividad molar. Sin embargo existen modelos, con cierta antigüedad, que son capaces de predecir los resultados experimentales relacionándolos con los parámetros microscópicos del material en función de la frecuencia de radiación.

Los modelos a los que nos referimos son de interacción luz-materia clásicos, es decir, el modelo de Lorentz y el de Drude-Sommerfeld. Aunque estos se construyen en el marco de la física clásica, este enfoque es válido debido a que los sistemas presentados aquí tienen dimensiones manométricas donde aún son aplicables. Si se trabajara con dimensiones un orden de magnitud inferior, entonces estos modelos no valdrían y habría que hacer uso de modelos basados en óptica-cuántica para poder describir las magnitudes ópticas adecuadamente.

Modelo de Drude-Sommerfeld

A principios del siglo XX, Paul Drude desarrolló un modelo clásico para explicar el movimiento de los electrones en metales. El modelo se fundamenta matemáticamente en la idealización del comportamiento de los electrones en un metal como un gas clásico. Esto quiere decir que ante un campo electromagnético incidente, los electrones sufrirán un movimiento oscilatorio que conceptualmente se asemeja a un muelle no forzado. Por lo que es precisamente esta ecuación la que define el movimiento de los electrones.

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dx(t)}{dt} = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.20)$$

Con m como la masa efectiva del electrón y Γ es la constante de amortiguamiento, que se puede expresar como $\gamma = \frac{1}{\tau}$ donde τ es el tiempo libre medio. La velocidad de los electrones puede ser resuelta también expresando la ecuación en términos de la velocidad como:

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} v(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

Resolviendo ambas ecuaciones se obtiene por lo tanto:

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} v(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.22)$$

donde $\tau = \gamma^{-1}$ es el tiempo de relajación. Ahora, resolviendo ambas ecuaciones, tenemos:

$$x(t) = \frac{eE_0}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} e^{-i\omega t} \quad (2.23)$$

$$v(t) = \frac{-e\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \vec{E} \quad (2.24)$$

Ahora, considerando la expresión de la polarización uniforme para todos los electrones $\vec{P} = N\vec{p} = -Nex(t)$ y además la expresión clásica de la densidad de corriente $\vec{j} = -Ne\vec{v}$, se obtiene la relación de dispersión y conductividad para medios metálicos.

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.25)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (2.26)$$

donde $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}$ y $\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m}$ son la frecuencia de plasma y la conductividad macroscópica respectivamente. Por último, relacionando ω_p y σ_0 y combinando ambas ecuaciones, obtenemos:

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.27)$$

donde se observa que esta expresión es la que se obtuvo en la ecuación (2.13). Este modelo, aunque clásico ya explica algunas características de los metales como la conductividad a nivel macroscópico o la reflexión de la luz visible. Esto puede observarse al considerar que el amortiguamiento es muy bajo ($\gamma \approx 0$). En este caso se tiene que la constante dieléctrica es:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.28)$$

de manera que para frecuencias mayores que la de plasma, ϵ es real y viceversa. Esto tiene consecuencias sobre la reflectividad, tal como se puede ver en la figura siguiente.

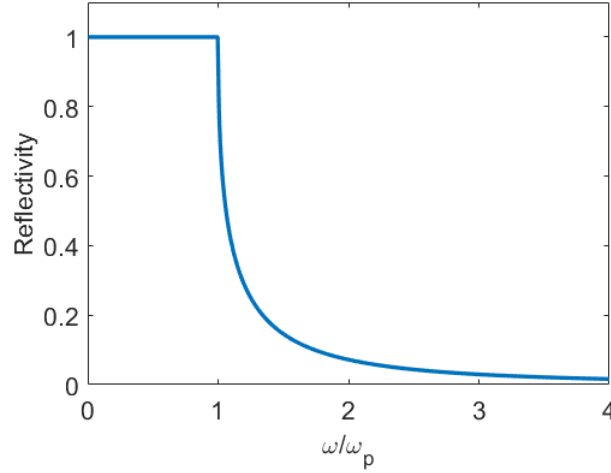


Figura 2.1. Factor de reflexión en incidencia normal desde el vacío para un metal ideal.

Es posible además obtener el coeficiente de absorción a partir de este modelo, y viene dado por:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\sigma_0\omega\mu_0} \quad (2.29)$$

de forma que suponiendo que el campo es de la forma $E \propto e^{-\frac{z}{\delta}}$ y comparando con la ley de Beer-Lambert, se puede explicar el *efecto skin*. Esto no es más que la capacidad de la radiación electromagnética de penetrar en un metal antes de ser absorbido completamente.

$$\delta = \frac{2}{\alpha} \quad (2.30)$$

Esta última ecuación nos indica que el campo electromagnético penetra muy poco en un metal, siendo la distancia efectiva de penetración reducida según se aumenta la frecuencia de radiación. A pesar de que estos efectos puedan explicarse bajo este modelo clásico, existen otros que no se explican. Un ejemplo de estos es la absorción no homogénea en todo el espectro de frecuencias, dando como resultado que los metales tengan distinto color. Para explicar estos efectos haría falta conocimiento de las absorciones interbanda del material dados por su estructura electrónica cuántica.

Modelo de Lorentz

El modelo de drude-Sommerfeld trata únicamente con electrones libre y por tanto, a pesar de que replica bien la función dieléctrica de los metales en el rango del infrarrojo, la región del visible no concuerda con los datos experimentales tal como se ha mencionado anteriormente. Además, este modelo no es válido para materiales dieléctricos ya que no es válida la consideración de que todos sus electrones se encuentran libres.

La razón de estos dos problemas tiene el mismo origen, los electrones ligados. Tanto para los medios metales como dieléctricos aparecen absorciones interbanda asociados a los electrones ligados de sus capas interiores y por tanto aparece una resonancia cuando se incide con una onda electromagnética con su frecuencia característica.

El modelo de Lorentz, que desarrolló uno años después, conceptualmente es parecido al modelo de Drude salvo que ahora la ligadura de los electrones se representa por medio de una fuerza recuperadora linealmente dependiente al desplazamiento. Cualitativamente esto se puede entender como si los electrones estuvieran pegados a los iones positivos de gran masa mediante un muelle. La ecuación diferencial queda definida por la ecuación del oscilador forzado:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dx(t)}{dt} + m\omega_0^2 x(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.31)$$

donde $x(t)$ es la función elongación, m la masa del electrón, γ la constante de amortiguamiento, ω_0 la frecuencia natural de oscilación y ω la frecuencia de la radiación electromagnética. Resolviendo esta ecuación, se tiene:

$$x(t) = \frac{-eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} e^{-i\omega t} \quad (2.32)$$

Procediendo ahora de la misma manera que se hizo en el modelo de Drude-Sommerfeld al considerar la polarización uniforme se tiene que la relación de dispersión es en este caso:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.33)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica relativa. El modelo anterior considera únicamente una frecuencia de oscilación natural, pero es común que los materiales presenten más de una frecuencia debido a las distintas absorciones interbanda que pueden aparecer. De manera general se puede expresar todas las oscilaciones como una suma de las mismas en distintas posiciones de frecuencia.

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.34)$$

Además, se puede combinar los resultados del modelo de Drude y del modelo de Lorentz para que se tengan en cuenta las contribuciones tanto de los electrones libres como de los electrones ligados. Para juntar ambos resultados de la manera más rigurosa posible se debe, por un lado, considerar el resultado de los electrones libres que es único para todo el material, y por otro describir todas las transiciones interbanda que existan en el material. La ecuación que quedaría entonces es:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \sum_j \frac{\tilde{\omega}_{pj}^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (2.35)$$

Un ejemplo de la aplicación a un caso real se puede ver en la figura (Figura 2.2) donde se puede observar el ajuste de este modelo a los puntos experimentales de oro coincidiendo perfectamente el modelado con los puntos experimentales.

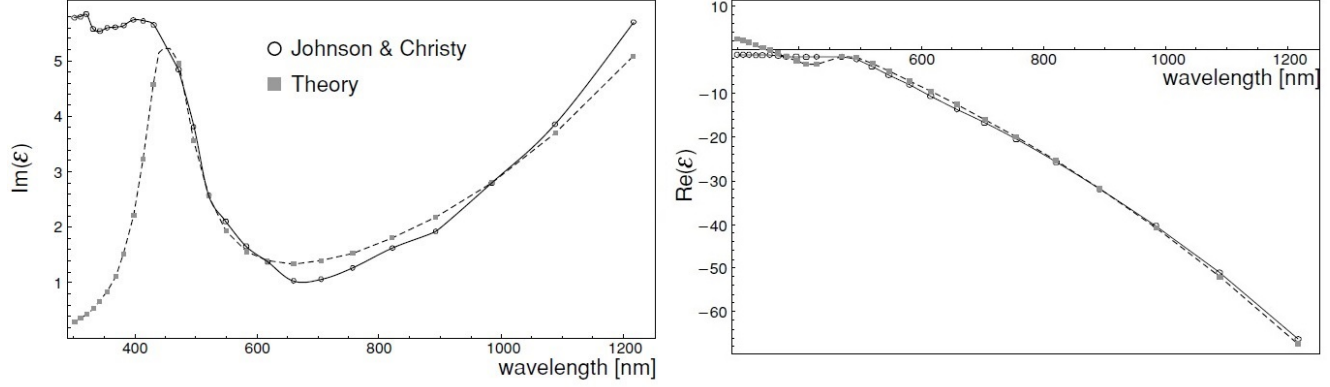


Figura 2.2. Representación de la constante dieléctrica del oro calculada teniendo en cuenta el modelo de Drude-Sommerfeld junto con el modelo de Lorentz. Parte imaginaria (Izquierda) y parte real (derecha) para los datos experimentales (círculos) y su ajuste (cuadrados).

2.2. Métodos de resolución de las ecuaciones de Maxwell: analítico y numérico

Hasta ahora se ha descrito las ecuaciones fundamentales de la interacción luz-materia, se ha definido las constantes ópticas fundamentales y se ha modelizado su comportamiento en función de parámetros microscópicos dentro de un marco de teoría clásica. El siguiente paso es ver como se pueden resolver estas ecuaciones para cualquier sistema y poder predecir los efectos ópticos deseados.

Como cualquier problema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP), se tiene las ecuaciones que rigen el comportamiento de las magnitudes, en este caso el campo electromagnético, y una serie de condiciones de contorno que delimitan el problema a una región local. Dada la naturaleza de las ecuaciones de Maxwell, la mayoría de los problemas que se presentan son irresolubles de forma analítica. Por este motivo, es preciso el uso de métodos numéricos complejos para la resolución de estos sistemas. A continuación, se describirá el único caso conocido para el que existe una solución analítica de las ecuaciones de Maxwell y el método de resolución numérico general más utilizado a día de hoy.

A continuación, vamos a introducir la teoría que permite la resolución analítica del único caso posible, el esferoide, esta es la teoría de Mie. Es importante introducir y estudiar esta teoría puesto que muchos problemas pueden explicarse a partir de su aproximación a geometría esférica.

2.2.1. Analítico: Teoría de Mie

Esta teoría fue presentada por el científico alemán Gustav Mie 1908 cuando trataba de explicar los cambios de color que veía en disoluciones coloidales de partículas de oro debido a cambios en su tamaño y concentración. El trabajo de Mie consistió en hallar las ecuaciones matemáticas que describían el comportamiento de interacción electromagnético de un sistema esférico, o elipsoidal. Es decir, la teoría de Mie encuentra las expresiones de las eficiencias de scattering y de absorción de una nanopartícula esférica

Las eficiencias de scattering y absorción se definen como las respectivas secciones eficaces normalizadas a la sección geométrica transversal a la dirección de incidencia. De manera un poco más específica, el fenómeno de scattering se produce cuando el campo electromagnético interacciona con las cargas de la estructura acelerándolas de manera que emiten radiación de misma frecuencia de radiación en un campo angular determinado. En cuanto al efecto de absorción, esta se entiende como una transformación de tipo de energía, electromagnética a térmica, en cuya naturaleza se entrará más adelante. La suma de los efectos de scattering y absorción se conoce como extinción, y el concepto de sección eficaz general se entiende como el área transversal a la radiación donde se producirán interacciones y que no tiene porque coincidir con la sección geométrica. Estos conceptos se esquematizan en la figura (Figura 2.3).

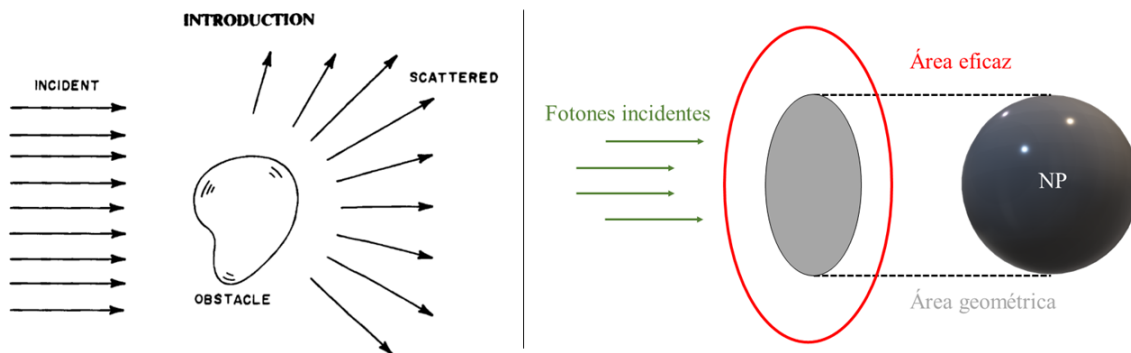


Figura 2.3. Esquema del efecto de scattering en una partícula arbitraria (izquierda). Esquema del concepto de sección eficaz frente a sección geométrica respecto a la dirección incidente marcada por los fotones (verde).

Formalmente las secciones eficaces son la razón entre el flujo de energía absorbida, *scattered* o extinguida y el flujo de energía electromagnética incidente. Es decir, una normalización de la energía que se absorbe, se dispersa o se pierde en el sistema respecto a la energía incidente. Por lo tanto las eficiencias de scattering y absorción pueden expresarse como:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi a_p^2} \quad (2.36)$$

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi a_p^2} \quad (2.37)$$

donde σ_{abs} y σ_{sca} son las secciones eficaces de absorción y de scattering respectivamente y además, a_p es el radio del sistema. Realizando el desarrollo matemático expuesto en el apéndice A, se obtiene las secciones eficaces de scattering y absorción.

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.38)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)[\Re(a_n + b_n) - (|a_n|^2 + |b_n|^2)] \quad (2.39)$$

donde λ_m es la longitud de onda en el entorno dieléctrico y los números complejos a_n y b_n son los coeficientes de Mie, descritos como sucesiones. n es el orden del término enésimo.

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - \zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.40)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - m\zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.41)$$

donde $m = \frac{n_p}{n_m}$ es el índice de refracción relativo de la nanopartícula al medio que la rodea y $x = \frac{2\pi a_p}{\lambda_m}$ el tamaño normalizado de la nanopartícula a la longitud de onda. ψ_n y ζ_n corresponden a los polinomios de Riccati de primera y tercera especie. A partir de estos coeficientes se puede entender mejor la naturaleza de las resonancias en las partículas esféricas sin importar si son metálicas o dieléctricas.

Las expresiones de los coeficientes multipolares (2.40) y (2.41) dependen de las funciones de Bessel esféricas, y estas pueden ser desarrolladas en una serie de potencias de tal manera que se pueda entender la naturaleza de las resonancias de mejor manera. Al realizar este cálculo matemático para los primeros términos de la serie hasta un orden $O(x^6)$, se obtiene que:

$$a_1 = -\frac{2x^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{2x^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 + O(x^7) \quad (2.42)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2 - 1) + O(x^7) \quad (2.43)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3} + O(x^7) \quad (2.44)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (2.45)$$

Los coeficientes a_1 y b_1 representan la importancia del termino dipolar y eléctrico y magnético respectivamente mientras que a_2 y b_2 son los términos cuadripolares y así sucesivamente.

Con este desarrollo en serie de potencias se quiere mostrar de una forma más sencilla la dependencia de la aparición de ciertas resonancias en función de parámetros más específicos. Como se puede observar en las ecuaciones, cada coeficiente multipolar depende directamente del tamaño de la partícula normalizado de tal forma que algunos de los ordenes mayores comienzan a ser relevantes según aumente el tamaño de la partícula. Además, los ordenes multipolares más pequeños se ven modificados a su vez al aumentar el tamaño de la partícula, por lo que su posición en el espectro de frecuencias y su importancia también variará al aumentar el tamaño

A modo de ejemplo y para mostrar la utilidad de la teoría de Mie, se muestra a continuación en la [Figura 2.4](#) las eficiencias de scattering y absorción de esferas de distintos materiales. Ambas eficiencias sufren corrimiento hacia longitudes de onda más grandes tanto para una nanopartícula dieléctrica (Silicio, $a_p = 90, 100nm$) como para otra metálica (Oro, $a_p = 40, 50nm$).

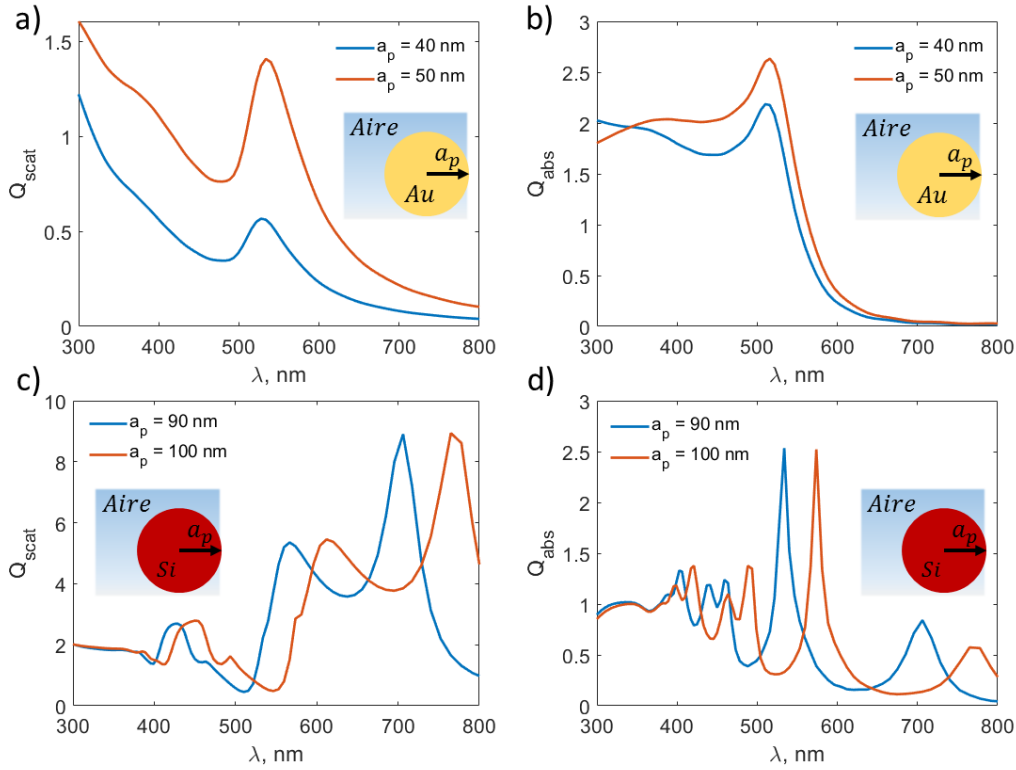


Figura 2.4. Secciones eficaces de scattering y absorción para una nanopartícula de oro de Au (a-b) y dieléctrica de Si (c-d) con radios $a_p = 40, 50nm$ y $a_p = 90, 100nm$ respectivamente. Se observa el corrimiento hacia longitudes de onda mayores característico al aumentar el tamaño de la partícula.

Además de un corrimiento general de las eficiencias, también se pueden apreciar en la figura (Figura 2.5) para las eficiencias de scattering, como las distintas componentes multipolares forman los picos empezando a hacerse más relevantes los de mayor orden según se aumenta el tamaño de la nanopartícula.

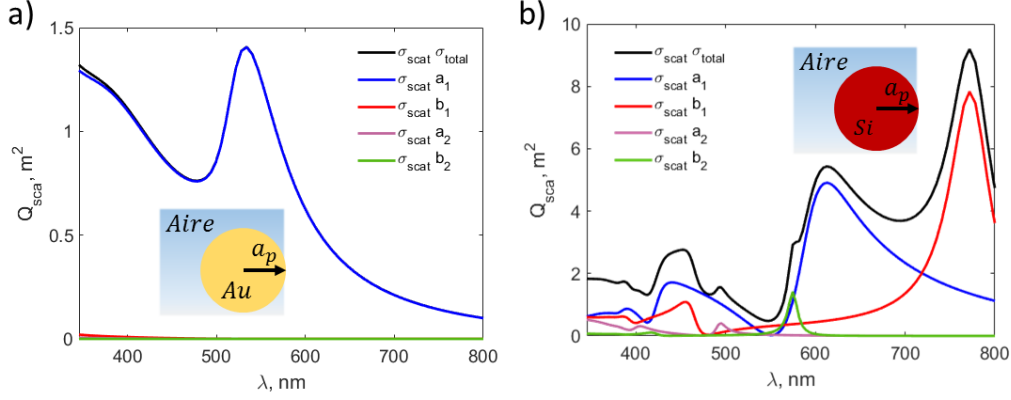


Figura 2.5. Secciones eficaces de scattering con los modos multipolares de primer y segundo orden para una nanopartícula de Au ($a_p = 50nm$) y otra de Si ($a_p = 100nm$). Es apreciable la desaparición de los modos multipolares magnéticos en el oro debido a la falta de electrones ligados tal como si aparecen en el silicio.

Puesto que la información electrónica de los materiales esta contenida en la constante dieléctrica de cada material, la teoría de Mie no distingue cualitativamente entre el origen físico de los picos que aparecen. Sin embargo, la naturaleza de los picos que aparecen en metales y dieléctricos es distinta.

En el caso de los metales, cuando la luz incide sobre la partícula, el campo electromagnético interacciona con los electrones de conducción. Debido a la naturaleza del campo electromagnético de una onda, los electrones se ven forzados a oscilar. Si el tamaño es suficientemente pequeño solo será posible el modo dipolar eléctrico de oscilación. Sin embargo, al hacerse la partícula más grande las posibilidades de oscilación de estos electrones será mayor y comenzarán a aparecer los modos de mayor orden. Además, en las partículas metálicas no aparecen modos multipolares magnéticos debido a que para ello es necesario que se produzcan corrientes cerradas dentro, y esto no es posible por la alta absorción asociada a este tipo de materiales.

En el caso de las partículas dieléctricas, la luz que incide sobre ella interacciona principalmente con electrones ligados ya que no hay electrones de conducción, o presentan un numero muy bajo. A pesar de esto, aparecen resonancias multipolares eléctricas que se deben a la variación de la polarización del medio como forma de oponerse al campo incidente, produciendo así oscilaciones en el medio. Los modos multipolares magnéticos por su parte, se identifican con las resonancias *whispering gallery modes*. Estos modos se generan por la aparición de corrientes de desplazamiento cuyo origen se encuentra ligado a una serie de reflexiones totales internas en la nanopartícula de manera que se la onda se superpone a si

misma en fase. Dependiendo del orden de la superposición, se podrán producirse resonancias multipolares magnéticas de mayores órdenes.

2.2.2. Numérico: Elementos finitos en el dominio del tiempo (FDTD)

Las soluciones analíticas de las ecuaciones de Maxwell que se han visto en la sección anterior eran solamente validadas para esferas y esferoides. Cualquier otro sistema óptico que se salga de este marco requiere de calculo numérico ya que su resolución analítica es imposible. Uno de los métodos más utilizados en el ámbito de la óptica, entre otros, es el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD). Este método numérico fue propuesto por K. Yee como una particularización del método de diferencias finitas ya utilizado para la resolución de ecuaciones derivadas parciales.

El fundamento en el que se basa el método de FDTD es relativamente sencillo. Para resolver el problema se discretiza el espacio y el tiempo expresando por tanto las derivadas de la ecuación como cocientes incrementales. A continuación, se realiza un desarrollo a modo de ejemplo para el caso de las ecuaciones de Maxwell en una dimensión, recordándose que esto es extrapolable al caso en tres dimensiones. Las ecuaciones de Maxwell quedan por tanto como:

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (2.47)$$

Aplicando ahora la idea de Yee de aproximar las derivadas por cocientes centrales de incrementos, se tiene que el sistema anterior queda como:

$$\frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) - E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{H_y^n(k + \frac{1}{2}) - H_y^n(k - \frac{1}{2})}{\Delta z} \quad (2.48)$$

$$\frac{H_y^{n+1}(k + \frac{1}{2}) - H_y^n(k + \frac{1}{2})}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k + 1) - E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta z} \quad (2.49)$$

Por lo tanto el problema a resolver ahora es el cálculo del campo E en puntos $k\Delta x$ y tiempos $\frac{2n+1}{2}\Delta t$, y el campo H en puntos $\frac{2k+1}{2}\Delta x$ y tiempos $n\Delta t$, donde $k, n \in \mathbb{Z}$. A esto se le conoce como el algoritmo de "salto de la rana", cuyo esquema básico se presenta a continuación.

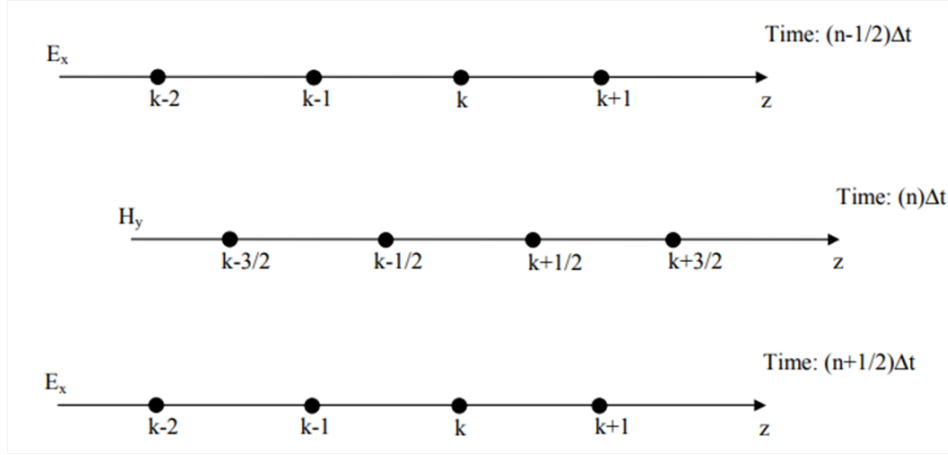


Figura 2.6. Esquema del calculo iterativo para el algoritmo de Yee.

A partir de las expresiones anteriores se obtiene la relación de recurrencia considerando la diferencia entre amplitudes del campo eléctrico y magnético viene dada por $E = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \tilde{E}$. Estas quedan como:

$$H_y^{n+1}(k + \frac{1}{2}) = H_y^n(k + \frac{1}{2}) + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \frac{\Delta t}{\Delta z} (E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) - E_x^{n+\frac{1}{2}}(k + 1)) \quad (2.50)$$

Ahora que se tiene las relaciones de recurrencia, se debe establecer el mallado y el salto temporal de nuestro sistema, es decir elegir un Δz y Δt . Por regla general se suele elegir primero Δz , y este se suele elegir de forma que entre dos celdas contiguas el campo eléctrico no varíe demasiado para obtener buenos resultados. De acuerdo a esto la celda debería ser una fracción de la longitud de onda incidente, en la mayoría de los casos se elige de tal forma que una distancia de una longitud de onda se fraccione en 10 celdas. Ahora, se debe elegir Δt , por razones de estabilidad el salto temporal debe ser tal que la componente de campo no se propague más de una celda. Por lo tanto, en el vacío se debe cumplir la condición:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z}{c} \quad (2.51)$$

con c la velocidad de la luz en el vacío. Este método se puede generalizar como se ha mencionado anteriormente a dos y tres dimensiones. Estos casos son más complicados para ilustrar el funcionamiento del método ya que las relaciones de recurrencia son más complicadas. Además se puede demostrar que la condición de estabilidad(condición de Courant), viene dada por $\Delta t \leq \frac{\Delta z}{c\sqrt{d}}$, donde d es la dimensión considerada. Finalmente, recalcar que el método de FDTD es utilizado ampliamente debido a su sencillez conceptual y facilidad de implementación, sin embargo presenta limitaciones respecto a su dependencia de la estabilidad con el mallado o el tiempo de calculo para sistemas relativamente complejos.

Capítulo 3

Plasmónica: Plasmones superficiales (SPP's) y plasmones localizados (LSPR's)

Este capítulo tiene como objetivo mostrar los conceptos más representativos de la plasmónica. La plasmónica es la rama de la nanofotónica encargada de estudiar los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones de conducción en una interfase dieléctrico-metal. Los fenómenos observados bajo este marco de la física se entienden por medio del plasmón, que son ondas inhomogéneas, propagantes o no, compuestas por las oscilaciones colectivas del plasma electrónico de un metal en interacción en fase con el campo eléctrico incidente. En el caso de las propagantes, fueron descubiertas por primera vez a principios del siglo XX por R. W. Wood y establecido su fundamento matemático por A. Sommerfeld. Sin embargo, su importancia para aplicaciones modernas que van desde la detección nanoscópica hasta su uso como fuentes térmicas no aparece hasta la segunda mitad del siglo XX gracias a la mejora tanto en computación como en fabricación a esa escala.

Se distinguen dos tipos de respuestas plasmónicas dependiendo de las condiciones de contorno del sistema óptico que se tenga, plasmones localizados y plasmones superficiales. Se definirán ambos casos estableciendo las ecuaciones matemáticas que definan a cada uno de ellos presentando un mayor detalle a los plasmones localizados puesto que son la base de este trabajo. A partir del desarrollo para los plasmones localizados, se determinará las condiciones que deben surgir para producir las resonancias de campo electromagnético deseadas y se analizará como pueden aprovecharse para distintas aplicaciones, atendiendo especialmente en que rango espectral se producen.

3.1. Fundamentos de la plasmónica: SPP's y SPR's

Se presentan a continuación los fundamentos matemáticos de la interacciones plasmónicas que se derivan inmediatamente de resolver las ecuaciones de Maxwell para ciertas geometrías y medios. Antes de comenzar con estas descripciones, se debe presentar otro concepto fundamental tanto en la plasmónica como en la simple interacción de una onda electromagnética con un metal, el concepto de onda evanescente.

3.1.1. Ondas evanescentes

La onda evanescente es un tipo de onda electromagnética inhomogénea que aparece cuando al menos una de las componentes de su vector de onda es complejo. Cuando esto ocurre, la amplitud de la onda en esa dirección decae exponencialmente hasta desaparecer.

Dada su naturaleza, este tipo de ondas aparece en cambios de medio donde, originalmente, una onda electromagnética se propaga sin atenuarse hasta incidir en otro material cuyas propiedades ópticas hace que el vector de onda adquiera componentes imaginarias. Para visualizar y poder explicar convenientemente este efecto, se va a describir en el caso más sencillo posible, una interfaz plana de dos medios homogéneos infinitos.

Por lo tanto, se incide con una onda plana sobre una interfase entre dos medios con un ángulo θ con el plano de incidencia en los ejes XZ. Haciendo uso de los coeficientes de Fresnel, la expresión del campo eléctrico para la onda transmitida es:

$$\vec{E}_2 = \begin{pmatrix} -E_1^p t_p \frac{k_{z2}}{k_2} \\ E_1^s t_s \\ E_1^p t_p \frac{k_x}{k_s} \end{pmatrix} e^{ik_x x + ik_{z2} z} \quad (3.1)$$

donde E_1 es la amplitud del campo incidente, los índices s y p indican polarización ortogonal y paralela al plano de incidencia y t es el coeficiente de transmisión. Además, $k_x = k_1 \sin(\theta)$ y $k_{z2} = k_2 \sqrt{1 - \tilde{n}^2 \sin^2(\theta)}$.

Se considera que el índice de refracción del primer medio es mayor que el del segundo por lo que el índice de refracción relativo ($\tilde{n} = \frac{n_1}{n_2}$) es mayor que la unidad. Si adicionalmente, se considera que el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico ($\theta > \theta_c = \text{atan}(\frac{1}{\tilde{n}})$), entonces la componente en z del vector de ondas es compleja ($k_{z2} \in \mathbb{C}$). Por lo que su campo queda definido como:

$$\vec{E}_2 = \begin{pmatrix} -E_1^p t_p \frac{k_{z2}}{k_2} \\ E_1^s t_s \\ E_1^p t_p \frac{k_x}{k_s} \end{pmatrix} e^{ik_x x} e^{-\gamma z} \quad (3.2)$$

donde $\gamma = k_2 \sqrt{\tilde{n}^2 \sin^2(\theta) - 1}$. La representación gráfica de la onda puede verse en la [Figura 3.1](#):

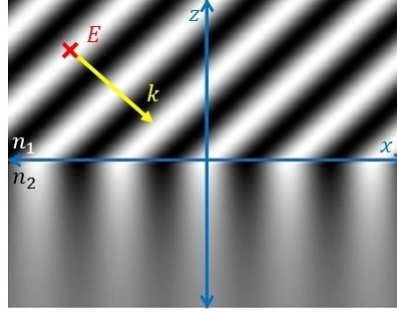


Figura 3.1. Onda plana incidiendo con ángulo mayor al de reflexión total. Sólo se representa la onda incidente en el medio de índice n_1 y la transmitida en el medio de índice n_2 ignorándose la componente reflejada.

De esta manera, se confirma lo establecido al principio, la onda expresada en la ecuación (3.2), tiene una amplitud que decrece exponencialmente en la dirección z y sólo oscila en la dirección x , Este tipo de ondas aparece continuamente en la óptica, y el caso de dos medios en reflexión total es solamente una ejemplificación del caso general, que es cuando cualquier componente del vector de ondas es complejo.

3.1.2. Plasmones superficiales (SPP's).

Aunque el tema central de este trabajo se encuentra en el marco de las resonancias plasmónicas localizadas, es conveniente describir, aunque no sea en profundidad, las relaciones fundamentales de los SPP debido a su importancia histórica. La predicción teórica de estas resonancias fue realizada por el físico estadounidense Rufus Ritchie en 1957 donde establecía la existencia de unas oscilaciones longitudinales de la carga eléctrica de un metal en interfase con un dieléctrico. No sería hasta 1979 que corroborare su existencia experimentalmente.

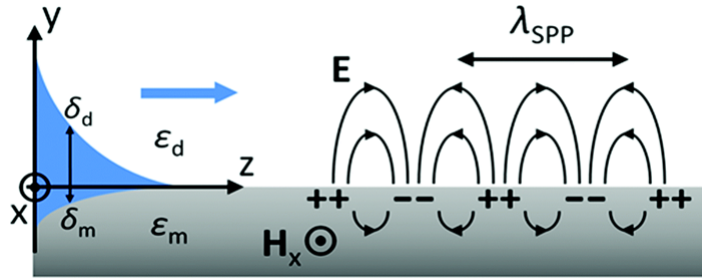


Figura 3.2. Esquema de un plasmón superficial en una interfaz dieléctrico-metal donde ϵ es la constante dieléctrica, δ es la profundidad de penetración y los subíndices m y d denotan el material metal y dieléctrico respectivamente, λ_{spp} es la longitud de onda del plasmón. [44]

En la [Figura 3.2](#) se muestra un esquema de como son los plasmones superficiales. Aquí se aprecia que estos son ondas superficiales que se producen en interfaces dieléctrico-metal. Estas ondas plasmonicas presentan una oscilación longitudinal y se producen por la interacción de la radiación electromagnética incidente con los electrones libres del metal. Conceptualmente, es común utilizar el símil de ondas que se propagan en un lago cuando se ha tirado un piedra donde el desplazamiento oscilante del agua representarían las cargas libres del metal. A continuación, se muestran las ecuaciones del campo de estas ondas tal como se han deducido en el apéndice B:

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (3.3)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (3.4)$$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (3.5)$$

para $z < 0$.

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (3.6)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (3.7)$$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (3.8)$$

para $z > 0$.

Donde los subíndices 1 y 2 representan cada uno de los medios de la interfaz. Además, β es la constante de propagación del plasmón y k la proyección del vector de onda sobre el eje z .

Atendiendo a las componentes del campo obtenidas se puede apreciar claramente que este tipo de ondas son del tipo evanescente, salvo que tienen una componente de propagación en el plano en el que están contenidas, es decir, en la interfaz dieléctrico-metal.

3.1.3. Plasmones superficiales localizados (LSPR's).

Los efectos asociados a los LSPRs llevan aprovechándose por el ser humano desde la antigüedad, como es el caso de la copa licúrgica romana del siglo IV, pasando por los efectos de color en vidrio impregnado por partículas metálicas en vidrieras de iglesias medievales, y llegando a las aplicaciones médico-tecnológicas actuales, o su uso en metamateriales utilizados como sensores cuya respuesta electromagnética viene definida por la distribución y forma de las nanoestructuras que los conforman. A pesar de esto, estos efectos no se comenzaron a entender hasta llegar a los estudios de Michael Faraday de 1857. Incluso entonces, la descripción formal no aparece hasta 1908 con la teoría expuesta por Gustav Mie al resolver las ecuaciones de Maxwell para una geometría esférica tal como se ha expuesto en el capítulo 1.

Los plasmones superficiales localizados pueden entenderse, desde un punto de vista cualitativo, como un plasmon superficial en el que la superficie es cerrada. Esto es justo lo que ocurre con las nanopartículas, que son las estructuras más comunes a la hora de aprovecharse de estos efectos. Además, es de especial interés, el caso en el que el tamaño de la nanopartícula es muy pequeño en comparación con la longitud de onda ($a_p \ll \lambda$) de la radiación incidente. En este caso, el movimiento oscilatorio de los electrones de conducción del metal es coherente. Continuando con la analogía del lago y la roca anterior, se tiene que el lago ahora es muy pequeño en comparación a anteriormente. En la [Figura 3.3](#), se presenta un esquema de este comportamiento.

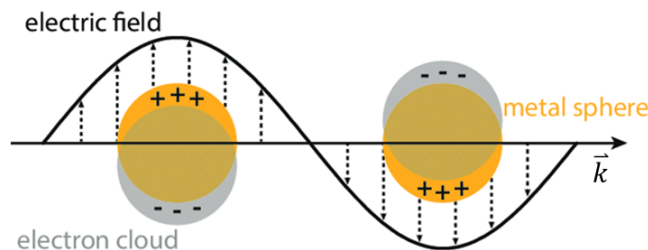


Figura 3.3. Esquema de un plasmón superficial localizado en una nanopartícula metálica en presencia de un campo electromagnético incidente. Obtenido de [25].

Se supone un sistema compuesto por una esfera con ciertas propiedades ópticas ϵ_1 , sumergida en un medio infinito arbitrario ϵ_2 . Esta partícula es incidida por una onda electromagnética a la cual se supone que ($a_p \ll \lambda$). Se realiza un desarrollo matemático del campo electromagnético tanto dentro como fuera de una esfera metálica que se encuentra rodeada por un material dieléctrico. Este desarrollo en cuestión se presenta en el apéndice B, donde los campos son:

$$\vec{E}_1 = E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (3.9)$$

$$\vec{E}_2 = E_0 (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (3.10)$$

donde \vec{n}_θ y \vec{n}_r son los vectores de la base de coordenadas esféricas. Así mismo, ϵ_1 y ϵ_2 son las constantes dieléctricas de la nanopartícula y del entorno respectivamente. r es la distancia a su centro y E_0 es la amplitud de la onda electromagnética incidente.

En vista de las expresiones encontradas para el campo tanto dentro como fuera de la nanopartícula, se llega a una serie de conclusiones que se detallan a continuación. En primer lugar, se observa que el campo electromagnético en el interior de la partícula es homogéneo, esto está en desacuerdo con el desarrollo realizado anteriormente de ondas evanescentes en metales. Lo que ocurre aquí es que la aproximación utilizada para este desarrollo hace que esto sea estrictamente válido para partículas más pequeñas que el *skin depth* del metal.

En segundo lugar, el campo eléctrico fuera de la partícula se conforma por una superposición del campo incidente inicial, dado por el primer término, y un campo dipolar dado por los efectos de interacción luz-materia de la partícula, dado por el segundo término. Si se iguala esta componente dipolar al campo generado por un dipolo genérico, se encuentra la expresión del momento dipolar generado por la nanopartícula:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot \vec{E} \quad (3.11)$$

Donde se define la polarizabilidad como la capacidad de un medio de formar dipolos instantáneos, es decir $\vec{p} = \alpha \vec{E}$. Comparando con la ecuación anterior, la polarizabilidad queda descrita como:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (3.12)$$

Este resultado es de crucial importancia a la hora de elegir los materiales adecuados para diseñar un sistema plasmónico ya que se puede observar las dependencias de la fuerza de la resonancia dipolar en la partícula, siempre dentro del marco de la aproximación ($a_p \ll \lambda$). Incluso si esta descripción no es la mas general posible, esa sería la teoría de Mie, las magnitudes que aparezcan aquí serán las que tengan mayor influencia.

Se puede ver claramente que hay una dependencia cubica con el tamaño de la nanopartícula, aunque teniendo en cuenta que el aumento de esta magnitud nos desplaza fuera del régimen de validez. Más importante es la dependencia con las constantes ópticas del metal. EL denominador de la expresión permite la existencia de una gran resonancia, de manera ideal una asíntota, cuando $|\epsilon_1 + \epsilon_2|$ es mínimo. En principio, la polarizabilidad pertenece al dominio de los complejos, sin embargo se puede decir que si la parte compleja de la función dieléctrica es pequeña, o no varía mucho con la frecuencia, entonces el mínimo aparece cuando:

$$Re[\epsilon_1(\omega)] = -2\epsilon_2 \quad (3.13)$$

A esto se le conoce como *condición de Fröhlich*, y marca el punto espectral donde se encontrará la resonancia dipolar eléctrica en un material. Este punto puede desplazarse hacia longitudes de onda mayores como ya se vio en el capítulo 1 con la teoría de Mie, sin embargo dada la naturaleza de la aproximación este punto indica la longitud de onda más baja en la que se puede producir la resonancia dipolar eléctrica en el medio. Por lo tanto, a la hora de diseñar sistemas nano-plasmónicos lo más importante es elegir los materiales cuyas funciones dieléctricas cumplan esta condición en rango espectral deseado.

Hasta ahora se ha descrito las propiedades e interacciones electromagnéticas de las nanopartículas esféricas con la radiación. Comenzando por la descripción general de las ecuaciones fundamentales del electromagnetismo clásico, hasta la teoría general de interacción y su particularización a resonancias plasmónicas. En el posterior capítulo, se tratará como a partir de estas interacciones se podrán generar

pérdidas resistivas en los nanomateriales y como será la forma de su propagación por el medio en el que se encuentran.

Capítulo 4

Transporte radiativo y propagación térmica

En este capítulo se realizará una descripción de los mecanismos de transporte energético en ondas electromagnéticas y medios sólidos. Esta parte es esencial para el trabajo puesto que es la teoría que enlaza la interacción de la luz materia con la absorción y radiación térmica. En definitiva, esta teoría nos describe como ocurre la transformación de energía electromagnética en energía térmica, siendo este uno de los focos principales del trabajo.

En primer lugar se definirá el concepto de vector de Poynting como mecanismo de transporte en el caso de radiación electromagnética en medios dispersivos. A continuación, se presentará la ecuación del calor como mecanismo de energía térmica por conducción, distinguiendo entre sus dos regímenes, estacionario y transitorio. Después, se mostrará la resolución analítica de la ecuación del calor para el caso de una esfera por medio de la aproximación de Govorov. Por último, se comparará este caso analítico con uno semejante resuelto por medio de métodos numéricos de FDTD.

4.1. Teorema de Poynting

El teorema de Poynting es una ley de conservación energética para el campo electromagnético, siendo especialmente importante en el campo de la electrodinámica. La ecuación integro-diferencial fue enunciada por el físico inglés John Henry Poynting en la década de 1880. La expresión se muestra a continuación como:

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V U dV = \oint_{\partial V} \vec{S} \cdot d\vec{A} + \int_V (\vec{J} \cdot \vec{E}) dV \quad (4.1)$$

donde V es el volumen considerado y A el área que lo encierra. Además, U es la energía total electromagnética, \vec{S} el vector de Poynting y \vec{J} la densidad de corriente. Los términos de la ecuación expresan el cambio de energía electromagnética que ocurre un volumen arbitrario, donde la energía perdida se debe a las pérdidas por efecto Joule y al flujo energético que atraviesa la superficie del

volumen. El que probablemente sea el concepto más importante de este teorema, en términos de la electrodinámica, es el de *vector de Poynting* \vec{S} definido como:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (4.2)$$

Este vector contiene toda la información sobre la energía transportada por la radiación electromagnética, donde su modulo equivale a la intensidad instantánea en un punto diferencial del perpendicular a su dirección, y su sentido es el de propagación de la energía. Además, se puede ver claramente que el vector de Poynting es ortogonal siempre al campo eléctrico y al magnético de una onda.

4.2. Ecuación del calor

Como se ha ido viendo hasta ahora, todo campo electromagnético ejerce una fuerza sobre las cargas eléctricas de los materiales. De manera general, cuando esto ocurre se produce una perdida energética en forma de calentamiento del medio. A este calor se le denomina como perdidas resistivas o perdidas óhmicas. En su descripción más genérica estas se expresan como:

$$W = \int_V \vec{J} \cdot \vec{E} dV \quad (4.3)$$

Las funciones analíticas, como es este caso, pueden ser desarrolladas en serie de Taylor, por lo que se puede suponer que además la función es armónica sin perder generalidad. Por consiguiente, partiendo de una onda armónica temporal, se calcula el promedio temporal de las pérdidas de la expresión 4.3.

$$Q = \langle \vec{J} \cdot \vec{E} \rangle_t = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{J} \cdot \vec{E}^*) \quad (4.4)$$

Estas perdidas denotadas por Q corresponden a las fuentes de calor de los sistemas térmicos que se consideren, donde el comportamiento de su propagación está regido por la ecuación del calor. Para resolver la propagación en estos sistemas se hará uso de métodos numéricos. La ecuación se define como:

$$\rho(\vec{r})c(\vec{r})\frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = \nabla k(\vec{r})\nabla T(\vec{r},t) + Q(\vec{r},t) \quad (4.5)$$

donde ρ es la densidad, c es el calor específico y k la conductividad térmica del material. Así mismo, la función incógnita es la temperatura, T . En esta ecuación se distinguen además, los regímenes transitorio y estacionario ya que la temperatura depende del tiempo, por lo que si se desea construir el sistema estacionario lo único que se debe hacer es aplicar la condición:

$$\frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = 0 \quad (4.6)$$

por lo que la ecuación del calor se simplifica como:

$$Q(\vec{r},t) = -\nabla k(\vec{r})\nabla T(\vec{r},t) \quad (4.7)$$

4.2.1. Aproximación para una esfera aislada

La ecuación del calor guarda similitudes con las ecuaciones de Maxwell en el sentido que su solución analítica es imposible para la mayoría de los casos reales. al igual que en el caso electromagnético, si que se puede resolver analíticamente para el caso de una nanopartícula esférica en el régimen estacionario. En este caso la ecuación de la temperatura queda como:

$$\Delta T(r) = \frac{V_{np}Q}{4\pi k_0 r} \quad (4.8)$$

donde r es la distancia al centro de la nanopartícula, V_{np} es su volumen, k_0 es la conductividad térmica del entorno. Se debe recalcar que esta solución es valida solamente cuando nos encontramos fuera de la nanopartícula, es decir para $r > R_{np}$, siendo R_{np} su radio. El calor Q puede calcularse analíticamente también asumiendo que la longitud de onda de la radiación incidente es mayor que el tamaño de la nanopartícula ($R_{NP} \ll \lambda$), obteniéndose:

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{np}} \right|^2 \mathbb{I}m(\epsilon_{np}) \quad (4.9)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico y ϵ_0 y ϵ_{np} son las permitividades del entorno y de la nanopartícula respectivamente.

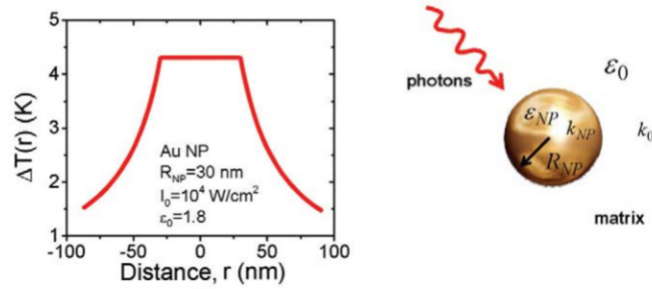


Figura 4.1. A la izquierda se muestra la representación gráfica de la ecuación (4.8) Gráfica de temperatura de un caso particular utilizando la ecuación 4.8 (izquierda), y esquema de incidencia del caso mostrado (derecha) [23].

A partir de la ecuación (4.8), se tiene que la temperatura máxima se alcanza en la superficie de la nanopartícula, es decir cuando ($r = R_{NP}$). A vistas de esto, se puede realizar estimaciones de las temperaturas máximas que alcanzará un sistema plasmónico, donde se aprecia una dependencia directa con la intensidad de radiación incidente y el tamaño de dicha nanopartícula. este comportamiento se expresa en la ecuación (4.10).

$$\Delta T_{máx}(I_0) = \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{np}} \right|^2 \mathbb{I}m(\epsilon_{np}) \frac{8\pi}{c\sqrt{\epsilon_0}} \frac{I_0 R_{np}^2}{3k_0} \quad (4.10)$$

4.3. Estudio térmico de una esfera de oro

El estudio térmico de las estructuras es clave en el trabajo aquí expuesto, por lo que es de interés mostrar la validez de la aproximación de Govorov en comparación con otros métodos de resolución más generales. Como se ha visto anteriormente, la absorción se encuentra íntimamente ligada con la generación de pérdidas resistivas, que serán las fuentes de la propagación térmica manifestada como incrementos de temperatura.

Los metales presentan una gran absorción en la región visible del espectro electromagnético, por lo que se analizará a continuación la comparación de la aproximación de Govorov de propagación de calor cuando se tiene una nanopartícula de oro en el régimen cuasi-estático ($a_p \ll \lambda$). Por lo tanto, se parte de una nanopartícula de oro de radio $a_p = 30$ nm a la que se incide con longitudes de onda cercanas a $\lambda \approx 530$ nm, que es la posición donde se encuentra la resonancia dipolar plasmónica en este caso.

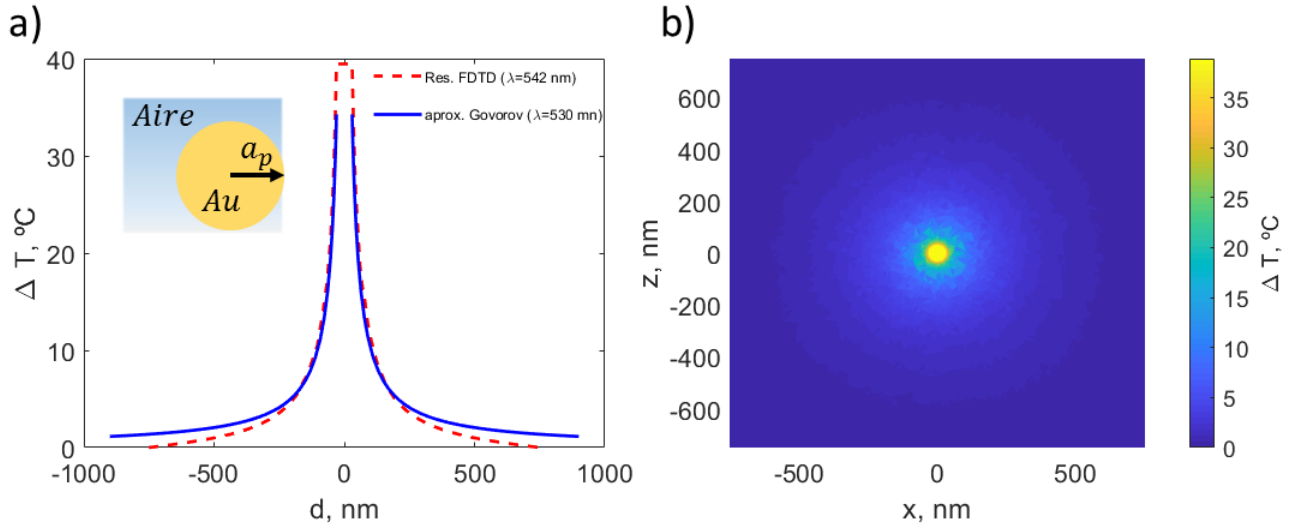


Figura 4.2. (a) Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos por la aproximación de Govorov (línea azul) y por resolución numérica de la ecuación del calor (línea roja) para una partícula de oro en aire con radio $a_p = 30$ nm. (b) Plano xz de propagación del calor en incrementos de temperatura para esa misma partícula. Notar que la longitud de onda de radiación de incidencia no es la misma en ambos casos.

En la [Figura 4.2](#) se encuentra la comparación mediante la aproximación de Govorov, y mediante la resolución numérica de la ecuación de calor por medio de técnicas de FDTD. Se puede ver que las curvas de propagación son muy similares con una discrepancia en el máximo de temperatura de alrededor de ≈ 5 °C, por lo que la aproximación es válida siempre que nos encontremos en el régimen cuasi-estático. Además, la discrepancia puede deberse a la pequeña variación en la longitud de onda de la radiación

incidente, reforzando así el argumento a favor de la aproximación

Otra forma de comprobar si se cumplen todos los resultados de la aproximación, es mediante la distribución de las pérdidas resistivas en la simulación. En la [Figura 4.3](#) se puede ver precisamente estas pérdidas, y de acuerdo al modelo de Govorov, en el régimen cuasi-estático las pérdidas resistivas en el interior de la nanopartícula pueden considerarse homogéneas, ya que en principio las profundidades de penetración, es decir el *skin depth*, son del orden o mayores que el tamaño de las partículas.

Esto es justo lo que se observa en la figura, aunque hay que destacar la aparición de grandes concentraciones de pérdidas resistivas en ciertos puntos que son dos veces más grandes que la media. Estos puntos son "artifacts" matemáticos que aparecen en la simulación debido a la geometría esférica del problema y al mallado rectangular de la simulación.

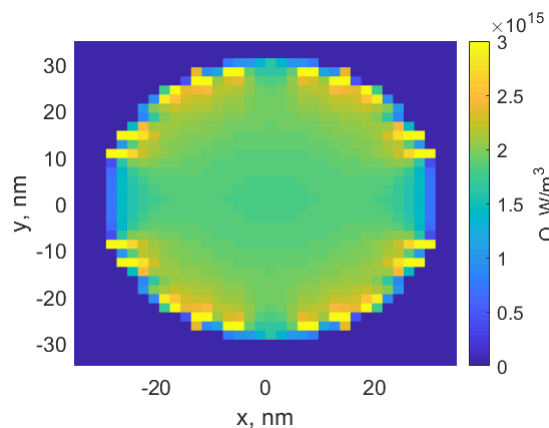


Figura 4.3. Pérdidas resistivas de la nanopartícula de oro ($a_p = 30\text{nm}$) obtenidas al simular una incidencia de onda plana con una intensidad de $I = 10^4\text{W/cm}^2$.

En vista de los resultados obtenidos, se ha demostrado que la aproximación cuasi-estática es válida y concuerda con la resolución numérica del mismo problema. Esto ensalza su valor en gran medida, ya que en primera instancia esta aproximación puede dar una idea de las temperaturas máximas que alcanzara un sistema, con un tiempo de cálculo muy inferior a la resolución numérica. Dependiendo del caso que se tenga, la aproximación puede ser aplicable incluso a sistemas con geometrías más complejas o que ni siquiera sean esféricas.

Capítulo 5

Resultados y discusión

El objetivo de este trabajo es el estudio de dispositivos nanométricos capaces de generar calor muy localizado de forma controlable. De manera más específica, se ha realizado un estudio preliminar de las principales variables que afectan a la localización y variación del calor en un entorno dado. Se ha estudiado distintos sistemas y configuraciones para amplificar y dirigir el calor. Estas configuraciones son interesantes en distintas aplicaciones como pueden ser el de la medicina, mejorar de eficiencia en celulas solares, computación óptica, o en el diseño de sensores plasmónicos por nombrar algunas. Aquí se estudian las nanoestructuras mas fundamentales para lograr su comprensión más básica. La estructura geométrica que se considerará en todo caso es la esfera o semiesfera debido a que es la estructura más sencilla para este tipo de sistemas y por tanto su comprensión es fundamental para desarrollar sistemas más complejos.

A partir de estas esferas se construyen los sistemas estudiados en este trabajo. Se pueden construir innumerables sistemas con estas esferas dependiendo de las características que se quieran obtener. Los sistemas expuestos aquí, se componen de esferas, principalmente metálicas, de numero variable de tal forma que se forme una cadena cuyo eje longitudinal coincide con la polarización del campo eléctrico de la onda incidente.

Un esquema de esta cadena se muestra en [Figura 5.1](#), donde se puede observar que los parámetros fundamentales que se estudian son: el número de partículas, el tamaño de las mismas y la distancia entre ellas. Estas magnitudes fundamentales en este tipo de sistemas son precisamente las estudiadas en este trabajo, y la base de cualquier sistema plasmónico diseñado con el objetivo de generar y propagar calor hacia una región objetivo.

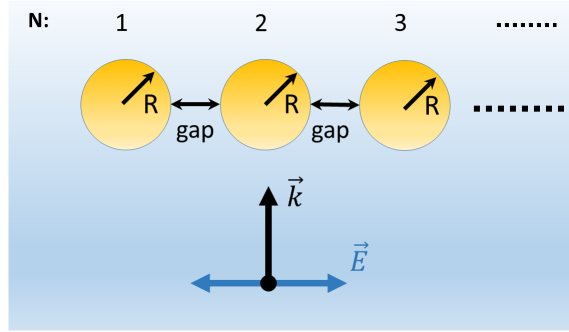


Figura 5.1. Representación esquemática de los sistemas considerados en simulación.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo del trabajo. En primer lugar mostraremos la propagación de calor usando una sola esfera y veremos la influencia que tiene su tamaño en esos resultados. A continuación, se añade un grado de complejidad al problema al considerar dos nanopartículas para las que se estudia la generación y propagación del calor en función de la distancia entre las mismas. El siguiente parámetro a estudiar es la influencia del número de nanopartículas presentes. Y por último se aborda el caso de la direccionalidad de ese calor haciendo uso de nanopartículas más complejas como es el caso de nanopartículas híbridas.

5.1. Estudio de una nanopartícula y dependencia radial

Primero se realiza un estudio de temperaturas para una nanopartícula de oro. Una de las magnitudes fundamentales de estos sistemas para predecir su validez ya sea como fuentes de calor en nuestro caso, o para su uso en otras disciplinas ópticas son las secciones eficaces de scattering y de absorción.

En la [Figura 5.2](#) se muestran las secciones eficaces de scattering y absorción de una esfera de oro cuyos picos, correspondientes a resonancias multipolares electromagnéticas, y forma general se explican perfectamente mediante la teoría de Mie tal como ha sido ya expuesta. Estando en concordancia con dicha teoría, se puede apreciar como el aumento del tamaño de la nanopartícula no solamente se modifica el valor de las secciones eficaces si no que también desplaza la resonancia dipolar eléctrica hacia longitudes de onda mayores.

Puesto que nuestro interés radica en el calentamiento de la región inmediatamente alrededor del sistema de nanopartículas, es de especial interés la sección eficaz de absorción ya que como se ha explicado con anterioridad está directamente relacionado con la generación de calor. La sección eficaz de scattering por el contrario podría ser relevante en estudios más avanzados donde la redirección de la energía pueda ser aprovechada o pueda interferir con el sistema en cuestión. Puesto que este trabajo es una introducción a este tipo de sistemas será la absorción la que nos marque la longitud de onda de mayor absorción independientemente de otros factores que se consideran despreciables.

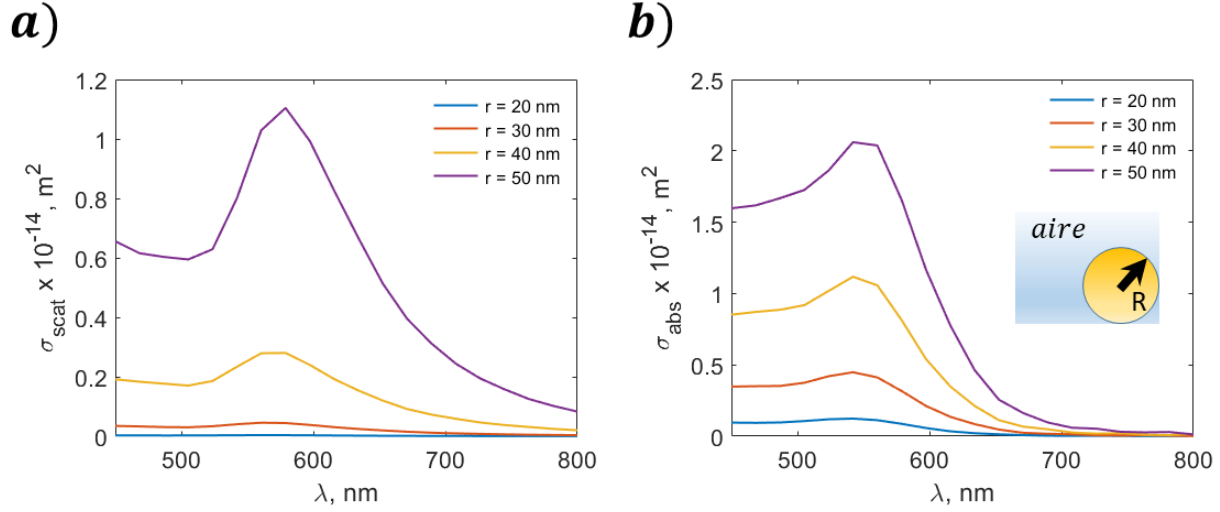


Figura 5.2. Secciones eficaces de scattering (a) y absorción (b) para una nanopartícula de oro con distintos radios.

Teniendo en cuenta las secciones eficaces anteriores, especialmente la de absorción que es la que está directamente relacionada con las pérdidas del sistema que genera el calentamiento, se puede determinar el punto de máxima absorción y por tanto el rango óptico donde la generación de calor será mayor y por tanto el incremento de temperatura también lo sea.

En la [Figura 5.3](#) se muestra los resultados asociados a la temperatura generada por la nanopartícula de oro en el rango visible del espectro, y particularizando para el punto espectral donde se encuentra la resonancia dipolar eléctrica, esto es a $\lambda = 523nm$. En primer lugar, en la [Figura 5.3.a](#) se calcula el incremento máximo de temperatura máxima que se da en la nanopartícula. Este máximo se localiza en la superficie de la partícula y para distancias radiales mayores el incremento va decreciendo de forma cuadrática hasta alcanzar cero. Este comportamiento se observa claramente en la [Figura 5.3.b](#) donde se muestran los perfiles de temperatura para la longitud de onda donde se encuentra la resonancia dipolar eléctrica.

En la [Figura 5.3.c](#) se muestra la distribución de perdidas resistivas en la nanopartícula de radios ($R = 50nm$). Aquí se aprecia el efecto *skin depth*, ya discutido anteriormente y por el cual la mayoría de la absorción ocurre en el borde de la nanopartícula. Además, aparecen una serie de *artifacts* matemáticos cuyo origen es debido al tipo de discretización realizada por el método de FDTD que realiza el programa de simulación. Puesto que la discretización del programa es cubica y no tetraédrica, entonces la solución en ciertos puntos locales puede converger a valores no reales. Estos puntos anómalos son completamente eclipsados por la combinación total de los resolución. Por último en la [Figura 5.3.d](#) se muestra el decaimiento de la temperatura con el radio para un plano transversal que corta la nanopartícula por la mitad.

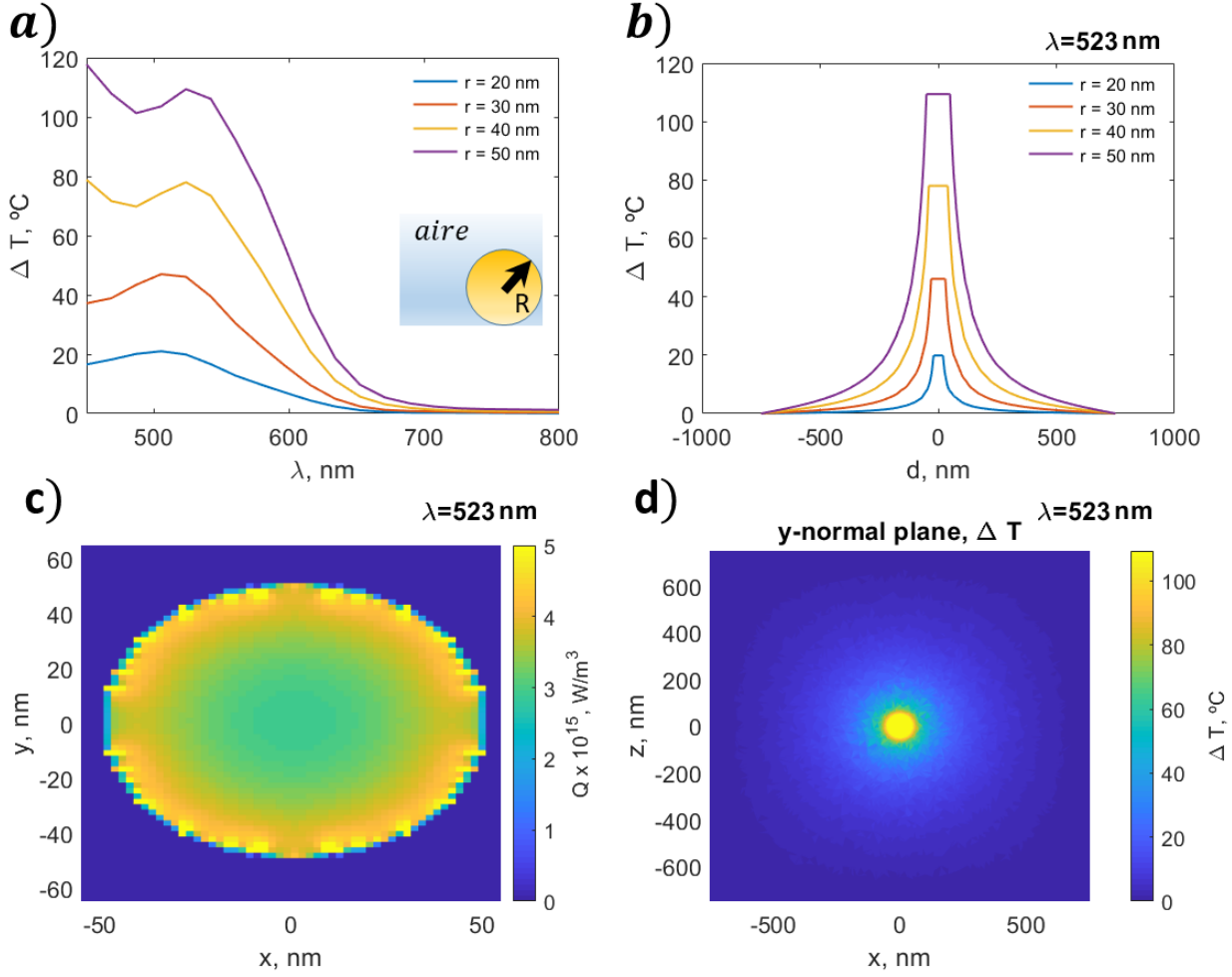


Figura 5.3. Incremento de temperatura máximo observado en función de la longitud de onda (a), Perfiles de temperatura en una dirección para $\lambda = 523\text{nm}$ (b), Pérdidas resistivas generadas en la nanopartícula (c) y plano de incremento de temperatura de la nanopartícula (d). La intensidad de la luz utilizada es $I = 0,1\text{mW}/\mu\text{m}^2$.

5.2. Ampliación a dímeros

Ahora se quiere ver la influencia de la separación entre nanopartículas en la generación de pérdidas resistivas. Para ello, se consideran dos nanopartículas a las que variaremos su separación. En este estudio se trata de averiguar la relevancia de los efectos colectivos de las nanopartículas producidos por las interacciones de campo cercano y las distancias a las que estas interacciones son tan poco relevantes que pueden considerarse como dos sistemas independientes.

Al igual que en el caso de una única nanopartícula, es imprescindible observar las secciones eficaces para saber la influencia de la distancia en la absorción de energía. En principio, se espera que cuanto más próximas se encuentren las partículas, mayor absorción aparezca debido a la aparición de efectos colectivos en el campo cercano de las mismas. Según se vayan desplazando, estos efectos serán más débiles hasta que se llegue a un punto en el que la generación de pérdidas resistivas y su propagación corresponda a la de dos partículas independientes entre si.

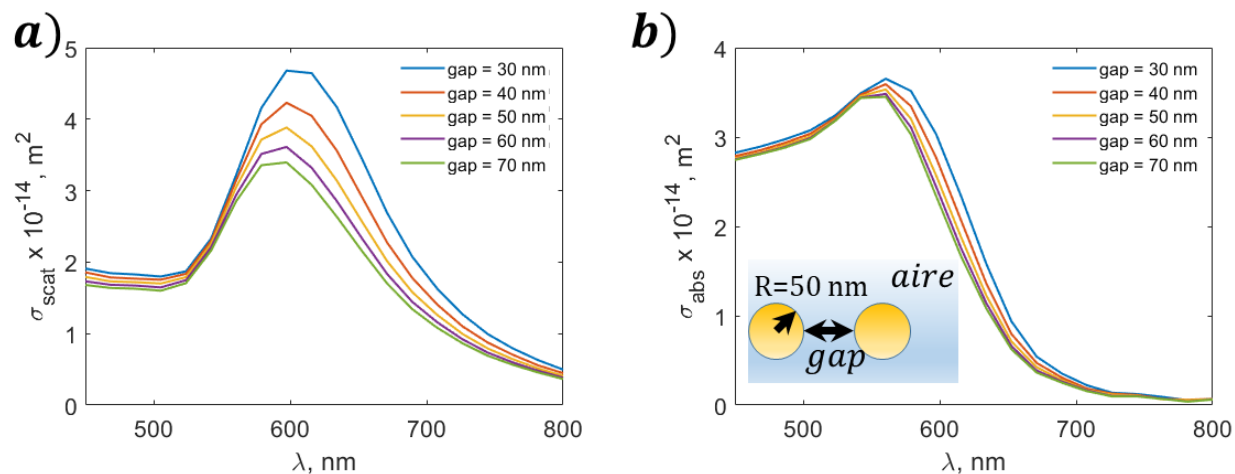


Figura 5.4. Secciones eficaces de scattering (a) y absorción (b) para dos nanopartículas de oro a distintas distancias con radio $R = 50\text{nm}$.

En la [Figura 5.4](#) se muestran las secciones eficaces de scattering y absorción para sistemas de dos partículas de distancia variable entre si. Manteniendo el radio constante se incrementa progresivamente la separación entre ambas par estudiar su influencia en el sistema. Lo primero que se aprecia es que para este rango de distancias la variación en la interacción de scattering de la luz con la nanopartícula es mucho mayor que la que se observa en la absorción. Aún con esto, si que se observa el patrón esperado por el cual a distancias menores las pérdidas resistivas aumentan. Esto se debe a que las nanopartículas deben encontrarse muy cercanas entre sí, rangos inferiores a los 30 nm, para que estos efectos sean significativos. Si extrapolamos esta información al caso real, esto se traduce en que es necesario tener una gran densidad de nanopartículas para cubrir todo el área posible del objetivo si se quiere maximizar el incremento de temperatura en la región.

En la [Figura 5.5.a](#) mostramos los resultados del cálculo térmico del nanosistema compuesto por dos partículas. Se puede apreciar que incluso con unos efectos colaborativos no excesivamente altos, el incremento de temperatura en el sistema de dos partículas es aproximadamente 10°C mayor de lo que era en el caso de una única nanopartícula. También se muestra tanto la [Figura 5.5.a](#) como en el perfil de temperaturas dado en [Figura 5.5.b](#) que al alejar las nanopartículas las curvas convergen a una forma que correspondería con el del sistema de partículas independiente entre si, es decir como el caso de una

única nanopartícula. Esto se debe a que el campo cercano de la nanopartícula decae lo suficiente como para que no influya en la otra nanopartícula, de manera que los efectos colectivos no son apreciables y no se genera calor adicional. Por último, en las pérdidas resistivas mostradas en la [Figura 5.5.c](#) se muestra como la ampliación de campo cercano debido a efectos colaborativos produce la aparición de una densidad mayor de pérdidas resistivas en las caras que se muestran entre si.

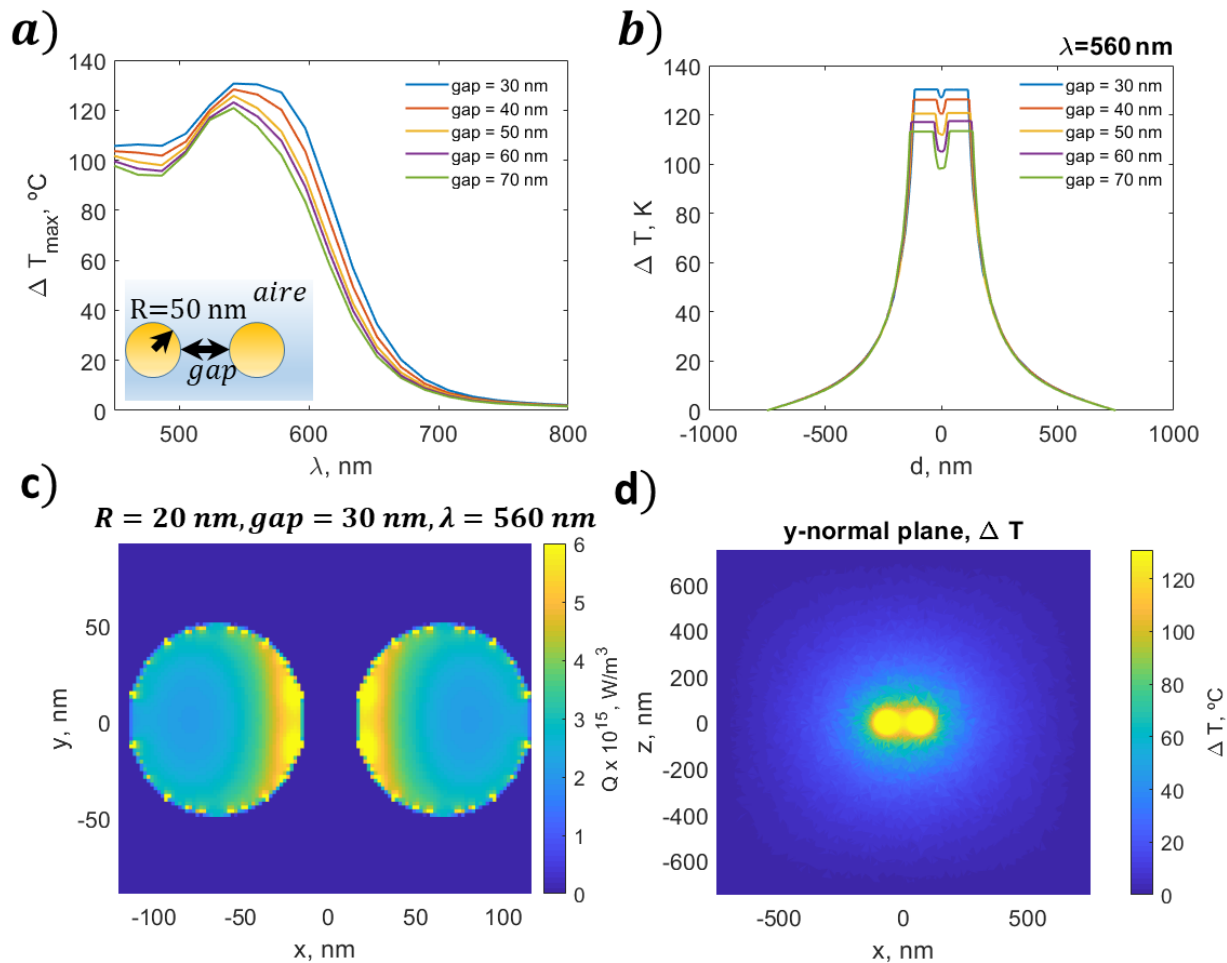


Figura 5.5. Incremento de temperatura máximo observado en función de la longitud de onda (a), Perfiles de temperatura en una dirección que atraviesa el centro del dímero para $\lambda = 560\text{nm}$ (b), Pérdidas resistivas generadas en las nanopartículas (c) e incremento de temperatura para dichas pérdidas (d). La intensidad de la luz utilizada es $I = 0,1\text{mW}/\mu\text{m}^2$.

Para una mejor visualización, se muestra los planos de incremento de temperatura, en corte transversal, para las distancias entre partículas de entre 30 nm y 70 nm en la [Figura 5.6](#). Se aprecia como para una separación suficiente, el sistema se comporta como dos partículas independientes.

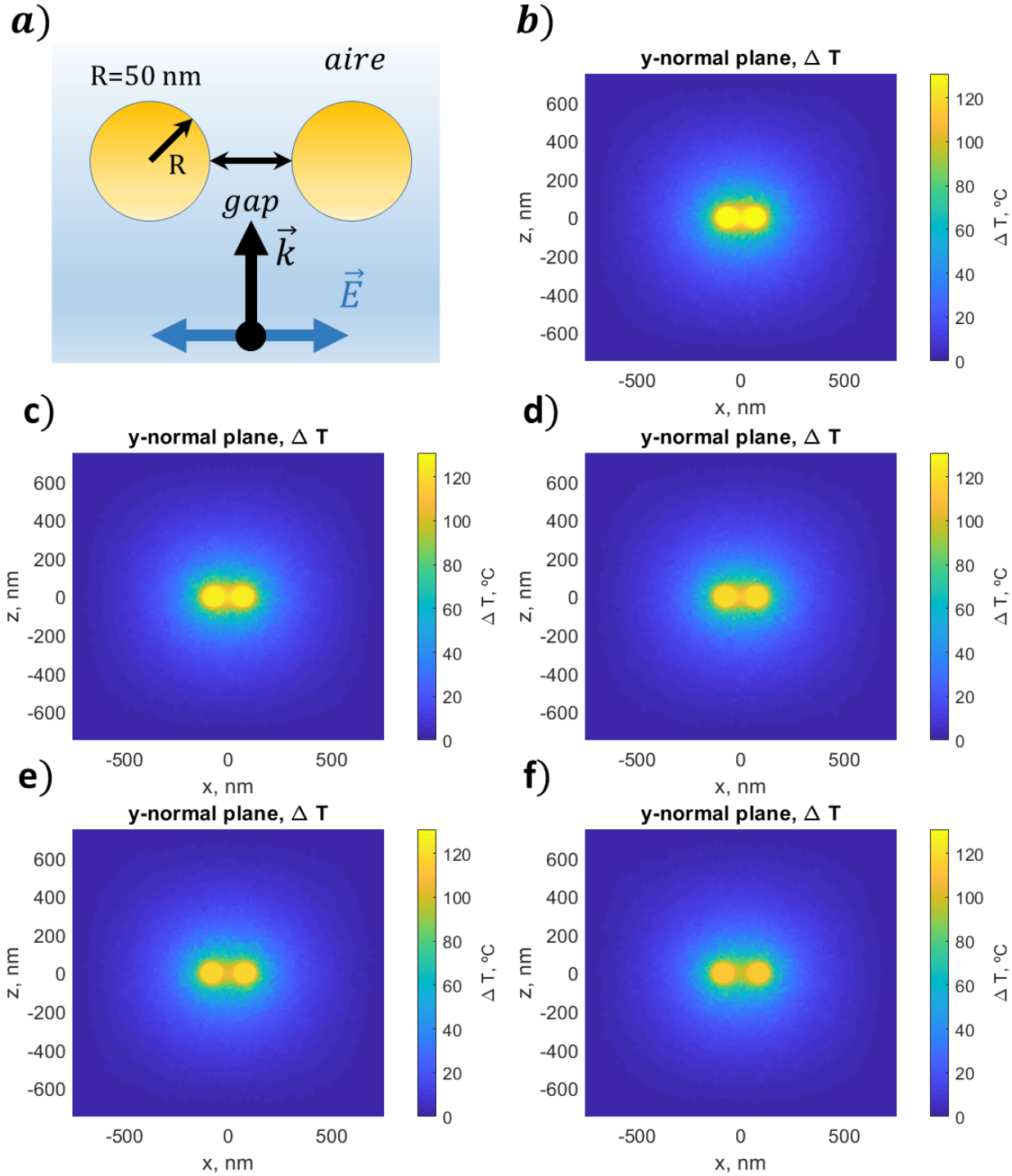


Figura 5.6. esquema del dímero considerado (a). Plano del incremento de temperatura para el sistema de nanopartículas cuando la distancia es: $gap = 30 \text{ nm}$ (b), $gap = 40 \text{ nm}$ (c), $gap = 50 \text{ nm}$ (d), $gap = 60 \text{ nm}$ (e), $gap = 70 \text{ nm}$ (f). La intensidad de la luz utilizada es $I = 0,1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$.

5.3. Generación de calor en múltiples partículas

Hasta ahora se ha visto que, dentro de la nanoescala, cuanto mayores sean las nanopartículas y mas cerca se encuentren entre si, la generación de calor será mayor. Teóricamente, esto se explica fácilmente con la teoría de Mie puesto que si el parámetros asociado al tamaño de la partícula aumenta, aparecen resonancias de ordenes mayores, además de incrementar la magnitud de las resonancias que ya existían . En esta sección se estudiará la influencia del número de partículas en la generación de calor en el sistema nanométrico. Para ello nos vamos a fijar en las pérdidas resistivas generadas para sistemas compuestos por cadenas de 1 a 5 partículas de oro y para dos tamaños de partícula distintos. Al igual que en los casos anteriores se comenzará atendiendo a las secciones eficaces en cada caso.

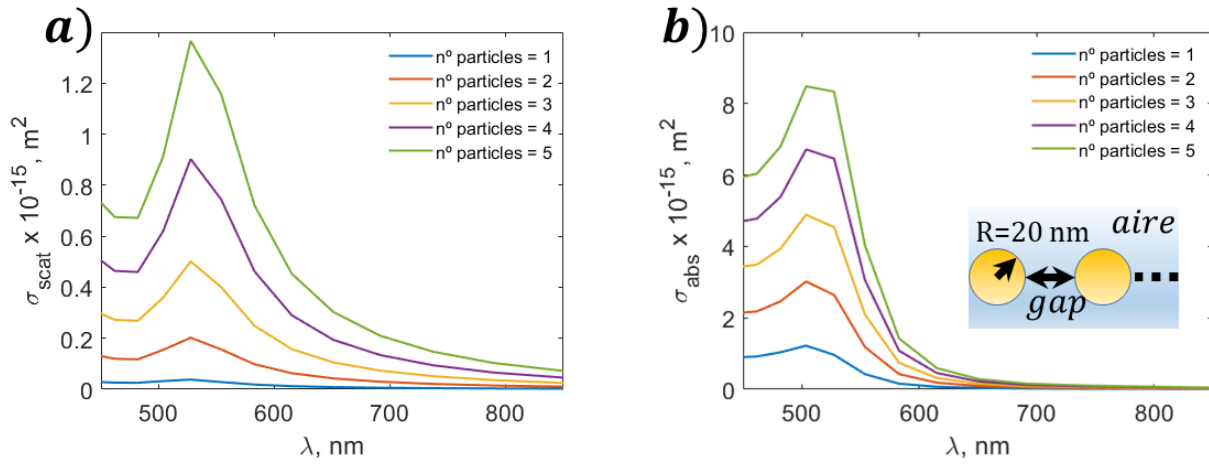


Figura 5.7. Secciones eficaces de scattering (a) y absorción (b) para múltiples nanopartículas de oro a una distancia de $gap = 20nm$ y $R = 20nm$.

En la [Figura 5.7](#) se muestra las secciones eficaces de estos sistemas cuando el radio de las nanopartículas es de $R = 20nm$ y para una distancia entre ellas fija de $gap = 20nm$. tanto en el scattering como la absorción se encuentra un crecimiento aproximadamente lineal en magnitud. Esto se puede explicar fácilmente en base a los resultados obtenidos previamente. Puesto que la distancia para que aparezcan efectos colectivos relativamente fuerte es pequeña, entonces las partículas añadidas solamente interactuarán en primera instancia con sus primeros vecinos. Esto quiere decir que cada vez que se añada una nanopartícula su contribución de pérdidas resistivas es constante, además lo mismo ocurre para el scattering puesto que también aparece un espacio entre partículas adicional, ya que este es el mayor responsable en el scattering de este sistema.

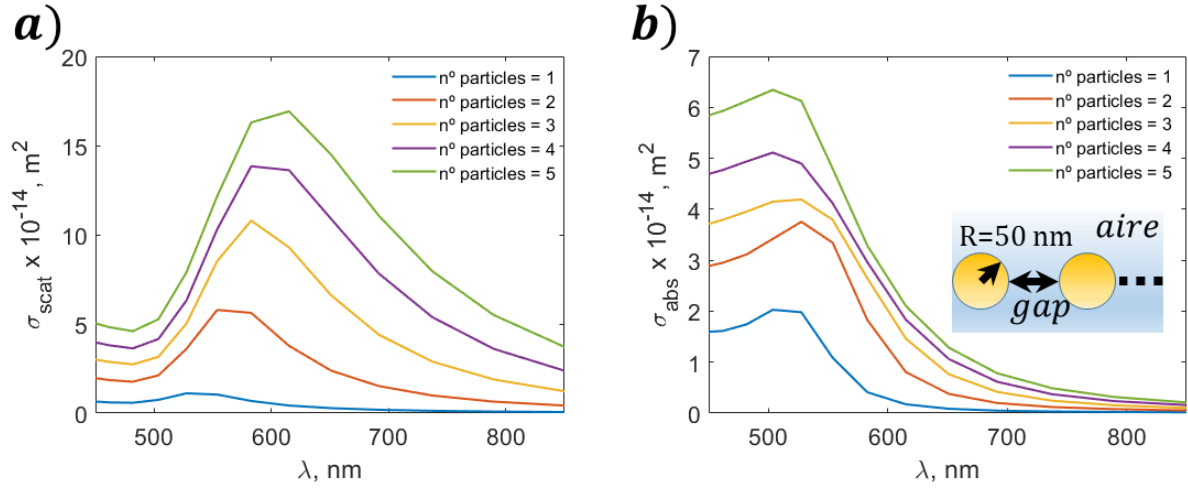


Figura 5.8. Secciones eficaces de scattering (a) y absorción (b) para múltiples nanopartículas de oro a una distancia de $gap = 20 \text{ nm}$ y $R = 50 \text{ nm}$.

Este mismo análisis puede ser realizado para este mismo sistema, pero donde las partículas presentan un radio de $R = 50 \text{ nm}$ tal como se presenta en la Figura 5.8. Aquí el crecimiento lineal no es tan aparente como en el caso anterior, pero esto puede explicarse por el efecto *skin depth* y la cantidad de área efectiva que absorbe el campo cercano amplificado. En el caso anterior las nanopartículas presentaban un tamaño suficientemente pequeño como para que la penetración del campo electromagnético llegue a ser prácticamente homogénea cosa que no ocurre en este caso, además el área enfrentada involucrada en la absorción del campo amplificado es menor. Ahora, se tiene una concentración de la densidad de pérdidas resistivas en los bordes de la nanopartícula y además del área orientada a los efectos colectivos mayor.

En la Figura 5.9 se muestran los planos transversales a al sistema de las pérdidas resistivas obtenidas para el radio $R = 20 \text{ nm}$ con la longitud de onda en el punto donde la absorción es máxima. Aquí se puede visualizar claramente los efectos previamente descritos de la distribución de las pérdidas resistivas dependiendo del tamaño y debido a los efectos colectivos. Si atendemos únicamente a la cantidad total de calor generado, entonces es evidente que añadir más nanopartículas aumenta este valor. Sin embargo, es mucho más interesante y deseado ser capaz de producir una temperatura elevada en una región muy localizada. Añadir partículas adicionales no ayuda a la concentración en una región, aunque es necesario en caso de querer rodear un objetivo que se quiera calentar localmente.

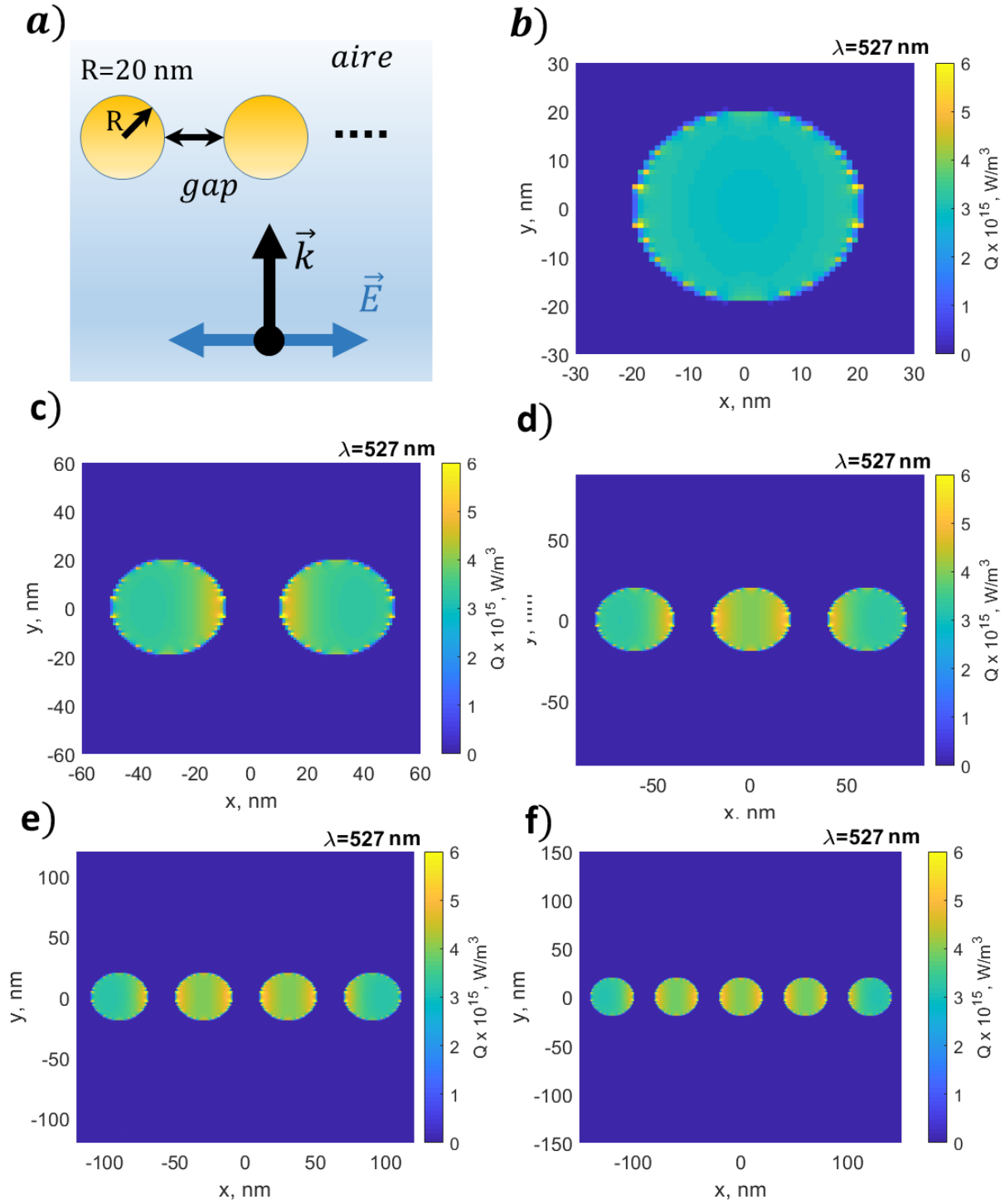


Figura 5.9. Esquema de la geometría de la cadena considerada (a). Pérdidas resistivas para el sistema de nanopartículas de radio $R = 20 \text{ nm}$ cuando el número de partículas es: $N = 1$ (b), $N = 2$ (c), $N = 3$ (d), $N = 4$ (e), $N = 5$ (f). La intensidad de la luz utilizada es $I = 0,1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ y la distancia entre partículas es de 20 nm .

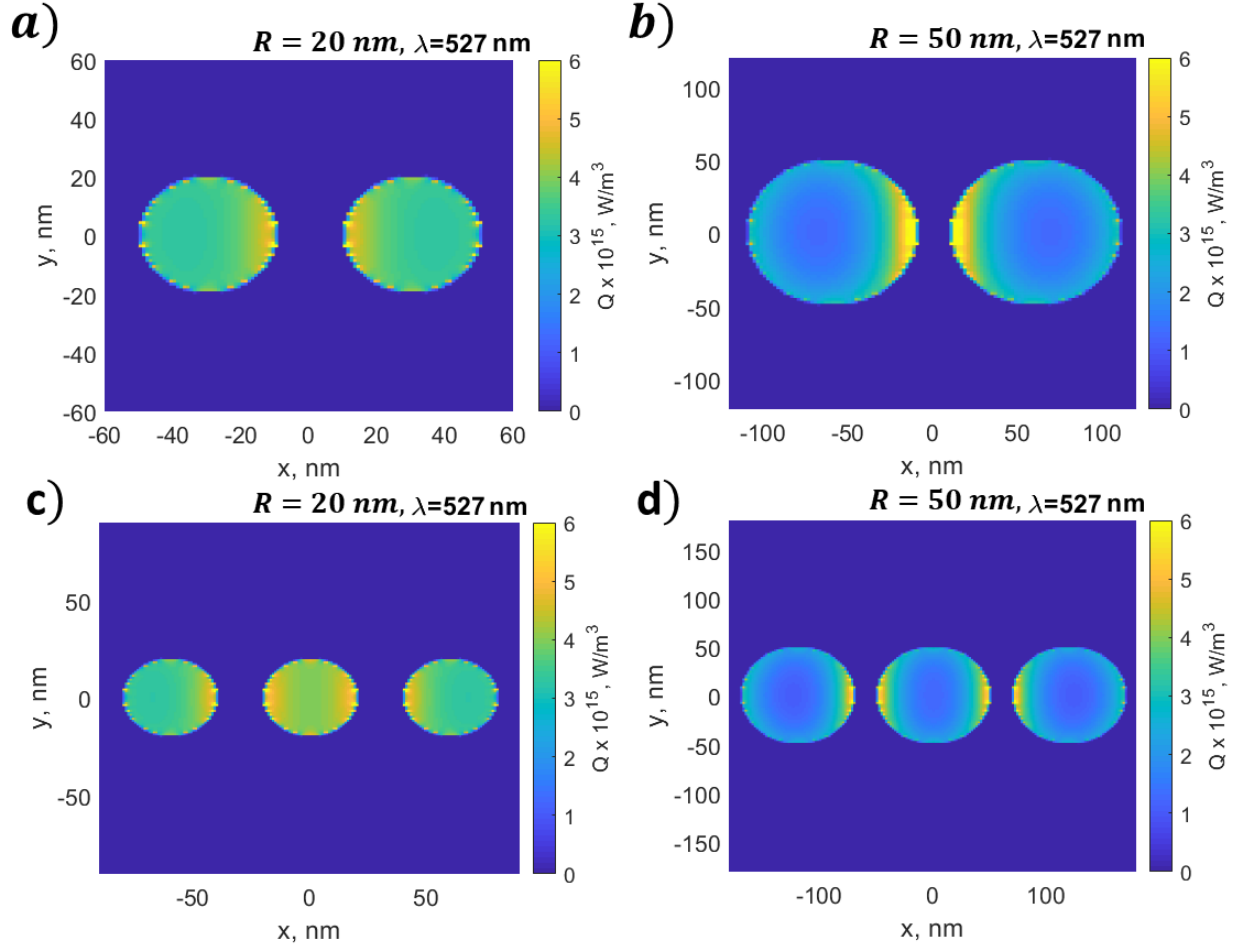


Figura 5.10. Comparación de la distribución de pérdidas resistivas para el dímero y trímero de radios $R = 20 \text{ nm}$ y $R = 50 \text{ nm}$. La intensidad de la luz utilizada es $I = 0,1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ y la distancia entre partículas es de 20 nm.

El caso de la distribución de pérdidas resistivas del dímero y trímero para un radio de $R = 20 \text{ nm}$ es comparado con el caso de $R = 50 \text{ nm}$ en la Figura 5.10. Aquí puede verse como la distribución es más homogénea en el caso de las partículas de radio menor debido a la penetración del campo en ellas. Los efectos colectivos son más fuertes en el caso de mayor radio a pesar de encontrarse a una separación idéntica, puesto que el mayor tamaño implica una fuerza de los efectos colectivos más alta.

Observando los efectos térmicos expuestos en la Figura 5.11 de los trímeros anteriores, se pueden apreciar los efectos expuestos previamente. El incremento de temperatura es alrededor de 20°C mayor en la partícula central respecto a la de los laterales. Esto es resultado de que aparezcan pérdidas asociadas a efectos colectivos en ambos lados de la partícula, mientras que en las otras esto solamente ocurre un

uno de sus laterales. El decaimiento de la temperatura entre las partículas en el caso de radio $R = 50nm$ es muy brusco, mientras que en el caso de menor radio $R = 20nm$ se comienza a observar ligeramente un decaimiento cuadrático como si se tratase de una partícula individual. Esto se debe a que la relación tamaño y distancia es menor luego a de manera efectiva se encuentra "más lejos" por lo tanto los efectos colectivos empiezan a perder importancia tal como se descrito anteriormente.

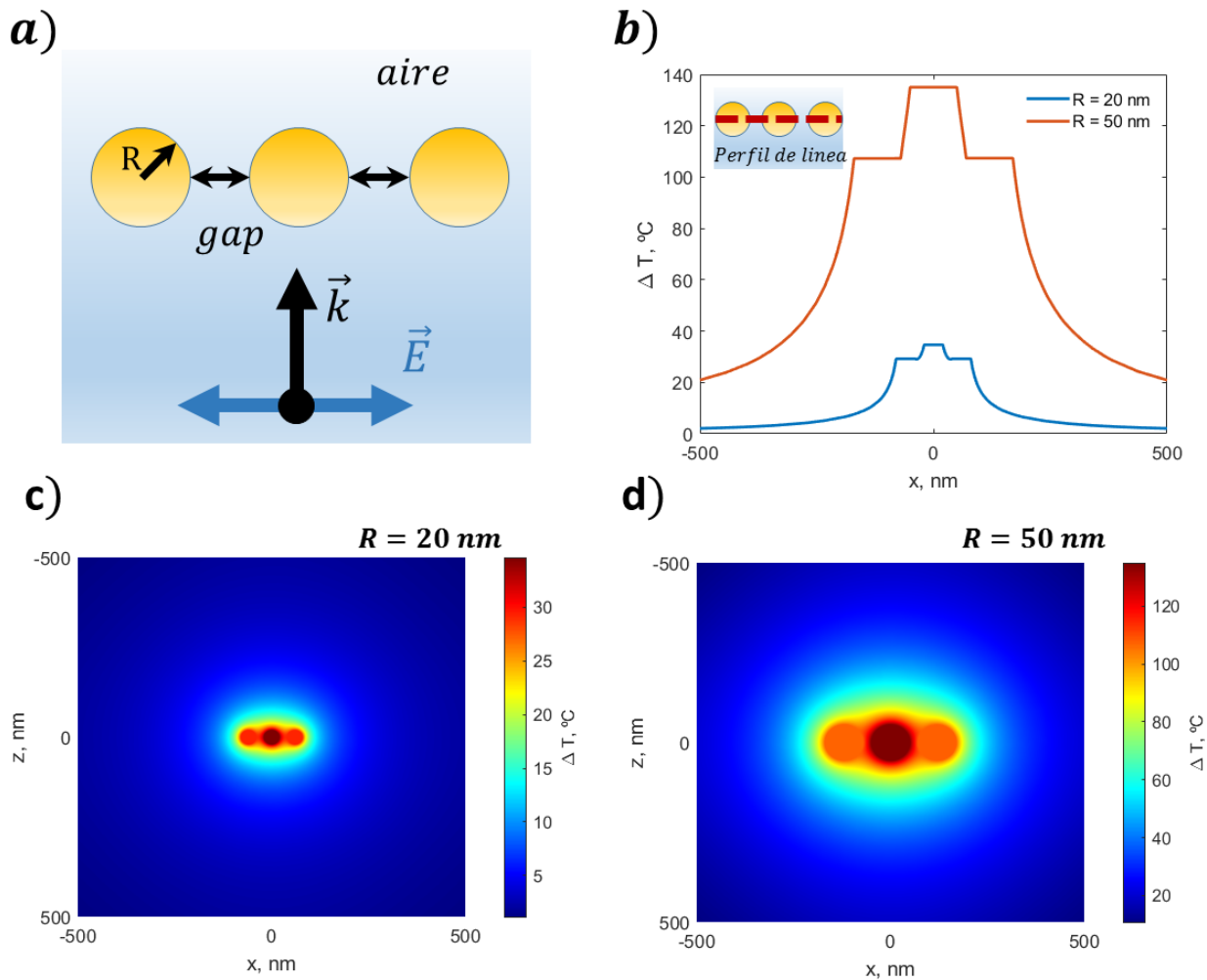


Figura 5.11. Esquema de la geometría de la cadena considerada (a). Perfiles de temperatura de la cadena (b) para radios $R = 20nm$ y $R = 50nm$ junto con sus planos de temperatura (c) y (d) respectivamente.

5.4. Introducción a partículas híbridas

Una característica clave para poder diseñar sistemas de calentamiento local no es únicamente la capacidad de generar calor, si no que es igual de importante ser capaz de redirigir a voluntad la propagación de este calor. Para lograr este objetivo se debe hacer uso de diseños de nanopartículas con distintas estructuras y formadas por distintos materiales cuyas constantes térmicas permitan cumplir este objetivo. A continuación, se va a realizar un estudio sencillo de una partícula híbrida, que no es más que una nanopartícula cuya superficie está formada por dos materiales distintos.

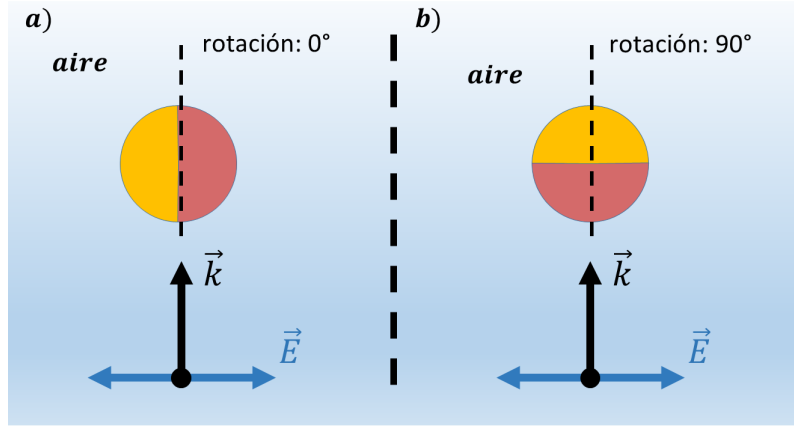


Figura 5.12. Esquema de las orientaciones de 0° y 90° estudiadas de la nanopartícula janus.

En la [Figura 5.12](#) se muestra la partícula híbrida estudiada con las dos orientaciones más interesantes. Esta consiste en una unión de semiesferas de oro y silicio y las orientaciones de la misma a la hora de irradiarla con la onda plana incidente. Las orientaciones se han elegido en base al interés de los efectos producidos dependiendo de como sea la polarización de la onda incidente. La idea básica de este tipo de nanopartículas es aprovechar la alta conductividad térmica de un metal como el oro, con la baja conductividad de un dieléctrico como el silicio. Si se funcionaliza únicamente la parte del metal, de manera que sea esta parte la que se adhiera al objetivo, a la hora de calentar el sistema el calor tendrá una tendencia mucho mayor de propagarse hacia la zona que se quiera calentar. Entonces se consigue una eficiencia mucho mayor ya que con menores pérdidas resistivas generadas se consiguen incrementos de temperatura mayores justamente en la zona objetivo.

Las secciones eficaces de scattering y absorción mostradas en la [Figura 5.13](#) y [Figura 5.14](#) corresponden a las de una partícula híbrida como las descritas anteriormente de radio $R = 20nm$ y $R = 50nm$ cuando se orienta a 0° y 90° respecto a la dirección de incidencia de la onda plana. Estas figuras presentan un comportamiento de absorción similar al que se observaba en esferas de oro convencionales de radio equivalente, salvo por la aparición de un pico de alta resonancia en torno a los 800 nm de longitud de onda.

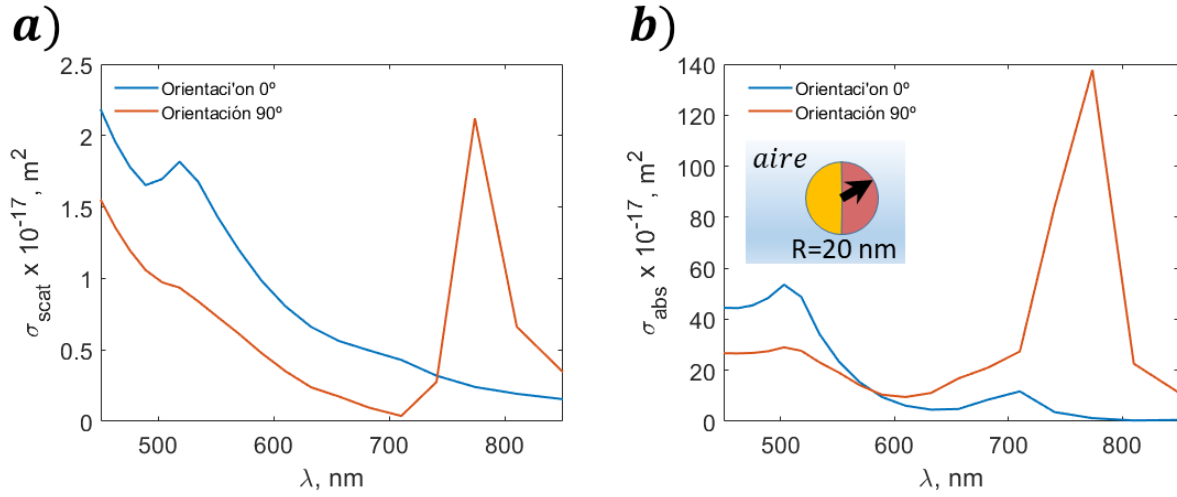


Figura 5.13. Secciones eficaces de scattering (a) y absorción (b) para una partícula híbrida de oro y silicio con un radio de $R = 20 \text{ nm}$. Donde la línea azul representa incidencia de 0° y la roja incidencia de 90° tal como se expresa en [Figura 5.12](#)

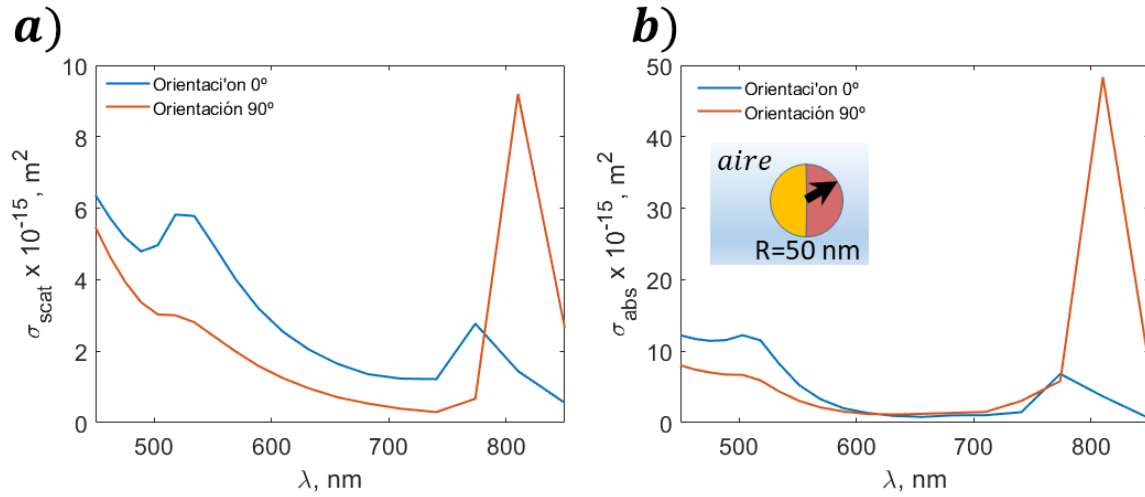


Figura 5.14. Secciones eficaces de scattering (a) y absorción (b) para una partícula híbrida de oro y silicio con un radio de $R = 50 \text{ nm}$. Donde la línea azul representa incidencia de 0° y la roja incidencia de 90° tal como se expresa en [Figura 5.12](#)

Estos picos son mucho más pronunciados cuando se irradia sobre la partícula con la orientación de 90° respecto a la de 0° . La aparición de estos picos puede explicarse por medio de la aparición de plasmones superficiales (SPP) sobre la interfaz de oro-silicio. En la orientación de 90° se tiene que la onda

electromagnética incide primero sobre un dieléctrico que más tarde alcanza la interfaz metal-dieléctrico. Este tipo de montaje es el típico que se encuentra en sistemas basados en SPP donde la parte dieléctrica de la nanopartícula está actuando en este caso como un acoplador que permite modificar el momento de la luz incidente para que se produzca el plasmón en la otra mitad, el oro. La energía asociada al plasmón, es decir a la longitud de onda en la que se produzca, será absorbida por el oro produciendo así este pico de alta eficiencia. La aparición del plasmón superficial puede ser visualizadas fácilmente al observar el campo cercano de estas estructuras. Esto se muestra precisamente en la [Figura 5.15](#) para ambos radios de partícula.

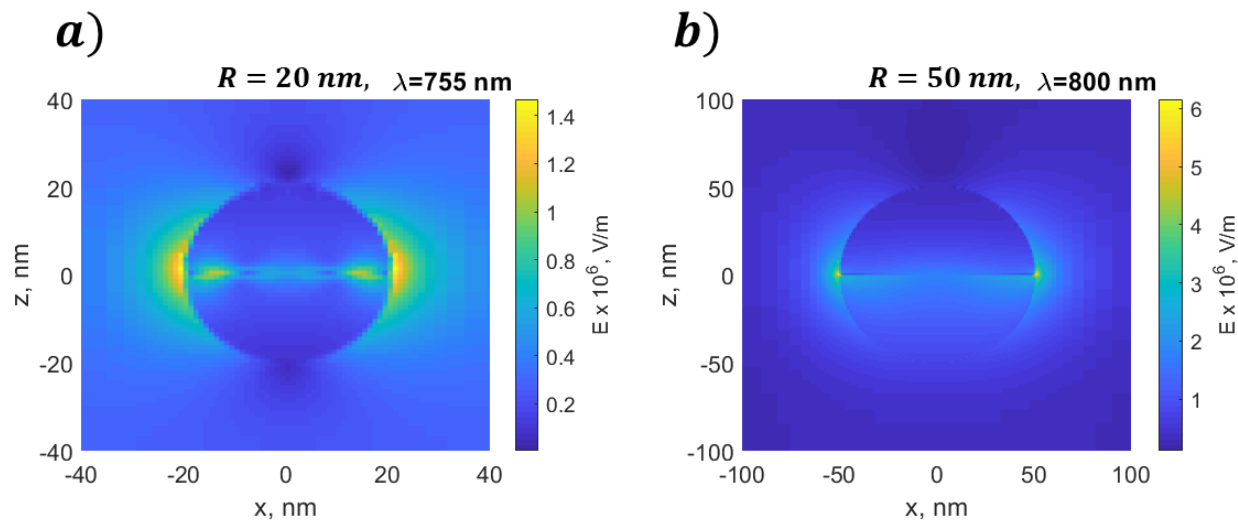


Figura 5.15. Modulo de los campos eléctricos cuando el sistema se encuentra en orientación de 90° para una partícula híbrida de $R = 20 \text{ nm}$ (a) y de $R = 50 \text{ nm}$.

Como se ha mencionado previamente, lo que se busca con este tipo de nanopartículas es la direccionalidad de la propagación de calor hacia la zona objetivo deseada. La mayor parte de la absorción se producirá en la mitad metálica de la nanopartícula dejando a la parte dieléctrica con un menor valor de pérdidas resistivas, además los parámetros térmicos del dieléctrico hace que el calor se propague más difícilmente que en el metal. Este comportamiento es justamente lo que se encuentra tal como se muestra en la [Figura 5.16](#) y [Figura 5.17](#) para partículas híbridas con radios $R = 20 \text{ nm}$ y $R = 50 \text{ nm}$ respectivamente. La longitud de onda mostrada coincide con la resonancia dipolar eléctrica del oro y no con la resonancia del SPP. En estas figuras es también apreciable el efecto punta en los bordes metálicos de la interfase de la nanopartícula, esto se traduce en una acumulación de pérdidas resistivas en la circunferencia del ecuador de la esfera. Este tipo de partículas aunque conceptualmente sencillas, poseen una gran numero de propiedades que permiten la producción y dirección de calor de manera que cumpla nuestros intereses. Y por tanto se presentan como un buen primer paso hacia el desarrollo de

estructuras más complejas

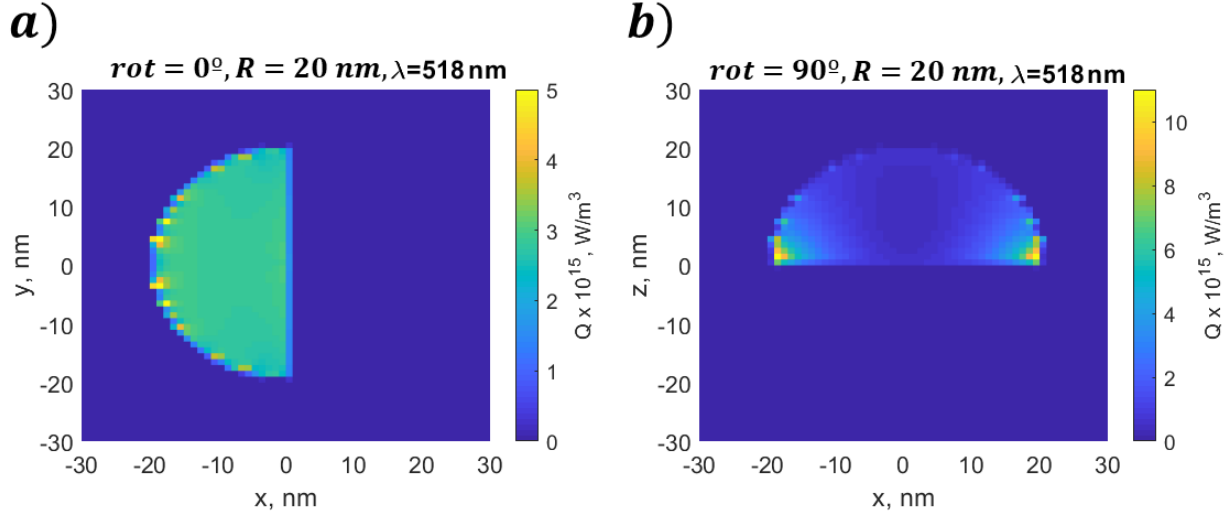


Figura 5.16. Perdidas resistivas de una partícula híbrida de radio $R = 20 \text{ nm}$ para la orientación de 0° (a) y la orientación de 90° (b).

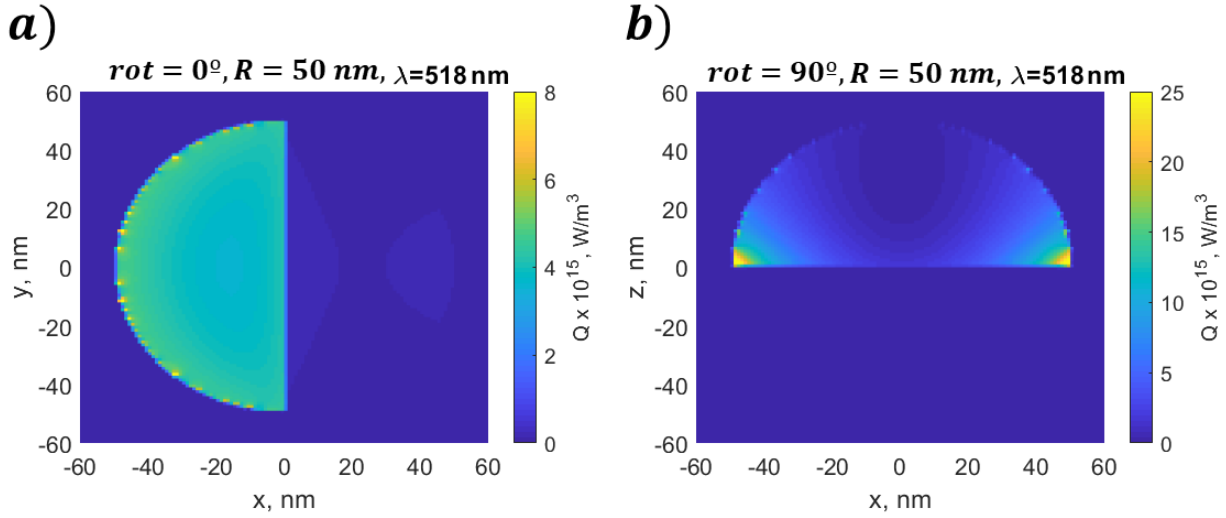


Figura 5.17. Perdidas resistivas de una partícula híbrida de radio $R = 50 \text{ nm}$ para la orientación de 0° (a) y la orientación de 90° (b).

Capítulo 6

Resumen, conclusiones y trabajo futuro

Este trabajo se ha centrado en el área de la plasmónica, que presenta innumerables aplicaciones en campos tan diversos como pueden ser el de la medicina, mejorar de eficiencia en células solares, computación óptica, o en el diseño de sensores plasmónicos por nombrar algunas. Es este último campo el que se tiene en mente al estudiar las nanoestructuras aquí presentadas, ya que pueden ser muy útiles en terapias de hipertermia contra células cancerígenas. Para lograr este objetivo se busca la optimización en la producción de incrementos de temperatura en regiones más localizadas posibles. Este tipo de terapias se presentan como una alternativa o suplemento de terapias más convencionales para la eliminación de células cancerígenas afectando en lo más mínimo al tejido sano de la región afectada. De manera más concreta, el objetivo del trabajo era el estudio de los parámetros fundamentales que nos permiten obtener una conclusión sobre como diseñar una nanoestructura para conseguir la generación y direccionamiento local de calor.

Para llevar acabo este proyecto, se comenzó estudiando la influencia del tamaño de estas nanoestructuras en la generación de calor e incrementos de temperatura para el caso más sencillo, la esfera metálica. Como cabía esperar, siempre que se trabaje en escalas manométricas, cuanto mayor sea el tamaño de las nanoestructuras la generación de calor será mayor. esto se debe a la aparición de modos multipolares de mayor orden que ensanchan las resonancias plasmónicas del espectro y a la dependencia directa que existe con el tamaño de la nanopartícula. Estos resultados pueden ser obtenidos aplicando la teoría de Mie para la obtención de pérdidas resistivas y resolviendo la ecuación del calor utilizando las aproximaciones pertinentes. Sin embargo, dado que la inmensa mayoría de problemas fotónicos de interacción luz-materia no son resolubles analíticamente, es pertinente realizar los cálculos numéricos al igual que en el resto de casos para comprobar la validez de los programas escritos.

A continuación, se añadió una nanopartícula adicional para poder estudiar la relevancia de los efectos colectivos de campo cercano en la generación de calor según como de cerca esté una partícula de la otra. Si las nanoestructuras se encuentran lo suficientemente cerca se produce una concentración de campo muy grande entre ellas, haciendo que si se colocara un agente absorbente en este punto su temperatura incrementase significativamente. Sin embargo, incluso si no se coloca ninguna otra

partícula entre ellas, este campo concentrado es capaz de producir un aumento de las pérdidas en las áreas de la nanopartícula próximas al "hueco". La concentración e intensidad del campo depende de la proximidad de las nanopartículas, ya que según se vayan alejando esta interacción se volverá más débil hasta que se llegue a un punto en el que ambas nanopartículas pudieran identificarse como dos sistemas independientes. El punto en el cual los sistemas pierden esta facultad es relativamente bajo ya que en los casos estudiados se ha encontrado par distancias del orden y menores al diámetro de una de las nanopartículas las interacciones relativas no son suficientemente fuertes como para producir incrementos de temperatura de más de 10 °C.

Posteriormente, se fijó la distancia entre partículas y se estudia como influye el número de nanopartículas en la generación local de calor. Realmente lo que se observa es la influencia de estos efectos colectivos a segundos vecinos y en la localización del calor. Hay que tener en cuenta que el objetivo a destruir real es un agente tridimensional que debe ser rodeado por completo para poder lograrlo. Esto implica el uso de decenas de miles de nanopartículas que en principio pueden interactuar entre sí. Una simulación de este tipo es inviable con los medios de los que se dispone por lo que simplemente se estudiara el efecto mencionado en unas cuantas nanopartículas. Lo que se observó se encuentra en concordancia con los análisis de los resultados del caso de dos nanopartículas, donde la influencia de los efectos colectivos solamente es apreciable a primeros vecinos. Esto implica que, suponiendo una distancia entre partículas constante, cada nanoestructura añadida se comportará como una celda periódica de una malla que conforma el sistema cuyo calor producido es semejante al resto de celdas. Por lo que es de vital importancia la optimización de una celda unidad considerando efectos a primeros vecinos para diseñar este tipo de nanoestructuras.

Por último, se estudió una nanopartícula más compleja con la cual se quiere atacar el problema de la direccionalidad del calor. Para diseñar un sistema de nanoestructuras que sea capaz de atacar zonas localizadas, no basta con simplemente la generación de calor, si no que es necesario poder redirigirlo de alguna manera hacia la zona objetivo. Esto se consigue gracias a las propiedades térmicas de los materiales y por consiguiente a las nanopartículas híbridas, aquellas formadas por dos materiales distintos. En todos los casos anteriores se había trabajado con nanopartículas metálicas esféricas, por lo que poseen una geometría que hace que la propagación del calor sea igual en todas las direcciones. Los janus tratan de romper con esta geometría de forma que la generación de calor se concentre en una región de la partícula, que a la vez se encuentra pegada al objetivo, y la otra región actúa como aislante térmico. En el estudio realizado para los janus se ha encontrado que la generación de calor se confina de manera efectiva en la mitad metálica de la nanopartícula tal como se había predicho, pero además se ha encontrado la aparición una fuerte resonancia de absorción cuyo origen no es un plasmón localizado. Cuando la onda electromagnética incide a la nanopartícula por el lado dieléctrico puede producirse un plasmón superficial SPP en la interfase metal-dieléctrico que es más tarde reabsorbido por el metal. En vista de los resultados obtenidos, podría ser muy interesante sintonizar la resonancia del plasmón superficial de manera que coincida con la resonancia dipolar eléctrica del metal para conseguir una muy alta absorción en una nanopartícula que es capaz de direccionar el calor producido.

En cuanto a trabajo futuro, hay una serie de posibles vías de continuación además de alguna de mejora. El camino más claro es la resolución completa de temperatura para los compuestos de nanopartículas híbridas. Debido a problemas con los recursos dispuestos no se resolvió la ecuación de calor para estos casos, por lo que realizar estos cálculos sería primordial en caso de expandir el trabajo hacia nuevas estructuras híbridas más complejas. Este trabajo no es complicado y permitiría visualizar en mayor medida la influencia de las constantes térmicas en la propagación de calor.

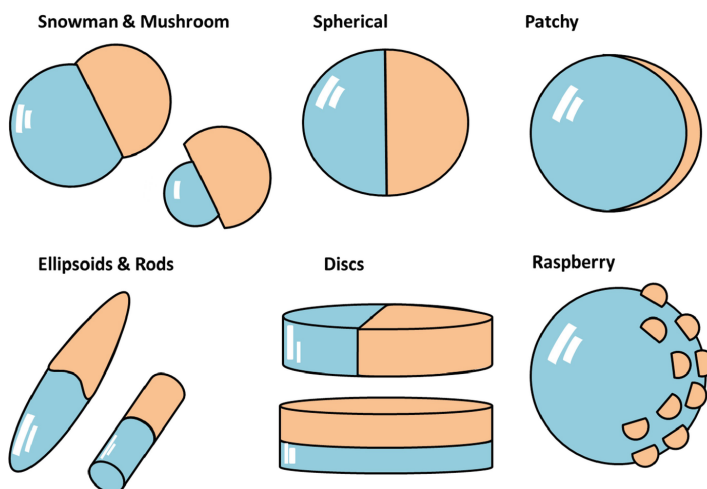


Figura 6.1. Ejemplos de otros tipos de nanopartículas híbridas para estudios futuros.

En términos más a largo plazo, el siguiente paso es el diseño de estructuras más complejas que rompan aun más con la simetría del problema de manera que se pueda focalizar la propagación del calor lo máximo posible. En la [Figura 6.1](#) se muestran algunos ejemplos de otras partículas híbridas que podrían ser exploradas. También es interesante diseñar celdas unidades más complejas compuestas de varias nanopartículas formando distintas estructuras. Todo lo que se acaba de exponer atañe a la geometría de la estructura sin embargo, otra vía de estudio posible es la de materiales que reúnan las características suficientes para que sean adecuados para su uso y a la vez aumente la eficiencia del sistema diseñado.

Por último, es imprescindible, si se quiere llevar estos diseños a uso real, estudios del medio en el que se encontrarán estos dispositivos y de la propagación del calor cuando se añaden agentes fuera de nuestro control, o que son necesarios para el funcionamiento del dispositivo. Aquí hay que tener en cuenta medios acuosos en cuyas disoluciones se encuentran todo tipo de proteínas o agentes biológicos presentes. También se debe tener en cuenta como se realizará la iluminación de estas estructuras. Otra vía de mejora posible, es realizar un estudio de las fuentes ópticas más adecuadas para aumentar la eficiencia del sistema. En definitiva, se puede expandir este trabajo desde muchos puntos de vista: como el de diseño, el teórico, fabricación o incluso el biológico teniendo en cuenta la aplicación deseada.

Bibliografía

- [1] AGARWAL, G., AND JHA, S. Theory of second harmonic generation at a metal surface with surface plasmon excitation. *Solid State Communications* 41, 6 (1982), 499–501.
- [2] ALLEYNE, C. J., KIRK, A. G., MCPHEDRAN, R. C., NICOROVICI, N.-A. P., AND MAYSTRE, D. Enhanced spr sensitivity using periodic metallic structures. *Optics express* 15, 13 (2007), 8163–8169.
- [3] ALLSOP, T., NEAL, R., REHMAN, S., WEBB, D. J., MAPPS, D., AND BENNION, I. Generation of infrared surface plasmon resonances with high refractive index sensitivity utilizing tilted fiber bragg gratings. *Applied optics* 46, 22 (2007), 5456–5460.
- [4] ALU, A., D’AGUANNO, G., MATTIUCCI, N., AND BLOEMER, M. J. Plasmonic brewster angle: broadband extraordinary transmission through optical gratings. *Physical review letters* 106, 12 (2011), 123902.
- [5] ARORA, P., AND KRISHNAN, A. Imaging the engineered polarization states of surface plasmon polaritons at visible wavelengths. *Journal of Lightwave Technology* 32, 24 (2014), 4816–4822.
- [6] ARORA, P., TALKER, E., MAZURSKI, N., AND LEVY, U. Dispersion engineering with plasmonic nano structures for enhanced surface plasmon resonance sensing. *Scientific reports* 8, 1 (2018), 1–9.
- [7] BEZUS, E., BYKOV, D., DOSKOLOVICH, L., AND KADOMIN, I. Diffraction gratings for generating varying-period interference patterns of surface plasmons. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 10, 9 (2008), 095204.
- [8] BIJALWAN, A., AND RASTOGI, V. Sensitivity enhancement of a conventional gold grating assisted surface plasmon resonance sensor by using a bimetallic configuration. *Applied optics* 56, 35 (2017), 9606–9612.
- [9] BOHREN, C. F., AND HUFFMAN, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley science paperback series, 1998.
- [10] BRAVO-ABAD, J., DEGIRON, A., PRZYBILLA, F., GENET, C., GARCÍA-VIDAL, F., MARTIN-MORENO, L., AND EBBESEN, T. How light emerges from an illuminated array of subwavelength holes. *Nature Physics* 2, 2 (2006), 120–123.

-
- [11] BRYAN-BROWN, G., JORY, M., ELSTON, S., AND SAMBLES, J. Diffraction grating characterization via the excitation of surface plasmons. *Journal of Modern Optics* 40, 5 (1993), 959–964.
 - [12] BYUN, K. M., KIM, S. J., AND KIM, D. Grating-coupled transmission-type surface plasmon resonance sensors based on dielectric and metallic gratings. *Applied optics* 46, 23 (2007), 5703–5708.
 - [13] CAO, J., SUN, Y., KONG, Y., AND QIAN, W. The sensitivity of grating-based spr sensors with wavelength interrogation. *Sensors* 19, 2 (2019), 405.
 - [14] CHEN, Y., LIU, J., YANG, Z., WILKINSON, J. S., AND ZHOU, X. Optical biosensors based on refractometric sensing schemes: A review. *Biosensors and Bioelectronics* (2019), 111693.
 - [15] CIALLA, D., MÄRZ, A., BÖHME, R., THEIL, F., WEBER, K., SCHMITT, M., AND POPP, J. Surface-enhanced raman spectroscopy (sers): progress and trends. *Analytical and bioanalytical chemistry* 403, 1 (2012), 27–54.
 - [16] CRICK, C. R., ALBELLA, P., KIM, H.-J., IVANOV, A. P., KIM, K.-B., MAIER, S. A., AND EDEL, J. B. Low-noise plasmonic nanopore biosensors for single molecule detection at elevated temperatures. *ACS Photonics* 4, 11 (2017), 2835–2842.
 - [17] CRICK, C. R., ALBELLA, P., NG, B., IVANOV, A. P., ROSCHUK, T., CECCHINI, M. P., BRESME, F., MAIER, S. A., AND EDEL, J. B. Precise attoliter temperature control of nanopore sensors using a nanoplasmonic bullseye. *Nano letters* 15, 1 (2015), 553–559.
 - [18] DAI, Y., XU, H., WANG, H., LU, Y., AND WANG, P. Experimental demonstration of high sensitivity for silver rectangular grating-coupled surface plasmon resonance (spr) sensing. *Optics Communications* 416 (2018), 66–70.
 - [19] DEIRMENDJIAN, D. *Electromagnetic scattering on spherical polydispersors*. American elsevier publishing company, 1969.
 - [20] DIAZ-VALENCIA, B., MEJÍA-SALAZAR, J., OLIVEIRA JR, O. N., PORRAS-MONTENEGRO, N., AND ALBELLA, P. Enhanced transverse magneto-optical kerr effect in magnetoplasmonic crystals for the design of highly sensitive plasmonic (bio) sensing platforms. *ACS omega* 2, 11 (2017), 7682–7685.
 - [21] FERRY, V. E., SWEATLOCK, L. A., PACIFICI, D., AND ATWATER, H. A. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano letters* 8, 12 (2008), 4391–4397.
 - [22] FOX, M. *Optical properties of solids*. Oxford, 2010.
 - [23] GOVOROV, A. O., AND RICHARDSON, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today* 2, 1 (2007), 30–38.
 - [24] GRIFFITHS, D. J., AND COLLEGE, R. *Introduction to electrodynamics*. Prentis Hall, 1999.

-
- [25] HECK, C. Gold and silver nanolenses self-assembled by dna origami.
 - [26] HOMOLA, J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical reviews* 108, 2 (2008), 462–493.
 - [27] HOMOLA, J., KOUDELA, I., AND YEE, S. S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison. *Sensors and Actuators B: Chemical* 54, 1-2 (1999), 16–24.
 - [28] HUANG, P., LIN, J., LI, W., RONG, P., WANG, Z., WANG, S., WANG, X., SUN, X., ARONOVA, M., NIU, G., ET AL. Biodegradable gold nanovesicles with an ultrastrong plasmonic coupling effect for photoacoustic imaging and photothermal therapy. *Angewandte Chemie International Edition* 52, 52 (2013), 13958–13964.
 - [29] IQBAL, T., AND AFSHEEN, S. One dimensional plasmonic grating: high sensitive biosensor. *Plasmonics* 12, 1 (2017), 19–25.
 - [30] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. John Wiley and sons, 1962.
 - [31] KOEV, S. T., AGRAWAL, A., LEZEC, H. J., AND AKSYUK, V. A. An efficient large-area grating coupler for surface plasmon polaritons. *Plasmonics* 7, 2 (2012), 269–277.
 - [32] LIN, K., LU, Y., CHEN, J., ZHENG, R., WANG, P., AND MING, H. Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity. *Optics express* 16, 23 (2008), 18599–18604.
 - [33] MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer.
 - [34] NOVOTNY, L., AND HECHT, B. *Principles of nano-optics*. Cambridge, 2006.
 - [35] OUYANG, Q., ZENG, S., JIANG, L., HONG, L., XU, G., DINH, X.-Q., QIAN, J., HE, S., QU, J., COQUET, P., ET AL. Sensitivity enhancement of transition metal dichalcogenides/silicon nanostructure-based surface plasmon resonance biosensor. *Scientific reports* 6 (2016), 28190.
 - [36] PORS, A., NIELSEN, M. G., BERNARDIN, T., WEEBER, J.-C., AND BOZHEVOLNYI, S. I. Efficient unidirectional polarization-controlled excitation of surface plasmon polaritons. *Light: Science & Applications* 3, 8 (2014), e197–e197.
 - [37] RAETHER, H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, 1988.
 - [38] RAKIĆ, A. D., DJURIŠIĆ, A. B., ELAZAR, J. M., AND MAJEWSKI, M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics* 37, 22 (1998), 5271–5283.
 - [39] RITCHIE, R. H., ARAKAWA, E., COWAN, J., AND HAMM, R. Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction. *Physical Review Letters* 21, 22 (1968), 1530.

-
- [40] RODRIGUES, E., LIMA, A., OLIVEIRA, L., DE SOUSA, T., AND NEFF, H. Surface plasmon resonance features of corrugated copper and gold films: Grating mode operation with wavelength interrogation. In *2017 2nd International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)* (2017), IEEE, pp. 1–6.
- [41] ROMANATO, F., LEE, K. H., KANG, H. K., RUFFATO, G., AND WONG, C. C. Sensitivity enhancement in grating coupled surface plasmon resonance by azimuthal control. *Optics express* 17, 14 (2009), 12145–12154.
- [42] SADABADI, H., BADILESCU, S., PACKIRISAMY, M., AND WÜTHRICH, R. Integration of gold nanoparticles in pdms microfluidics for lab-on-a-chip plasmonic biosensing of growth hormones. *Biosensors and Bioelectronics* 44 (2013), 77–84.
- [43] SCHWARZ, B., REININGER, P., RISTANIĆ, D., DETZ, H., ANDREWS, A. M., SCHRENK, W., AND STRASSER, G. Monolithically integrated mid-infrared lab-on-a-chip using plasmonics and quantum cascade structures. *Nature Communications* 5, 1 (2014), 1–7.
- [44] SMITH, C. L., STENGER, N., KRISTENSEN, A., MORTENSEN, N. A., AND BOZHEVOLNYI, S. I. Gap and channeled plasmons in tapered grooves: a review. *Nanoscale* 7, 21 (2015), 9355–9386.
- [45] YOON, K. H., SHULER, M. L., AND KIM, S. J. Design optimization of nano-grating surface plasmon resonance sensors. *Optics express* 14, 11 (2006), 4842–4849.

Apéndice

Apéndice A

Teoría de Mie

A.1. Desarrollo de la teoría

La teoría de Mie se presenta como la única resolución analítica de la ecuaciones de Maxwell. Esto es posible solamente cuando la geometría del problema es un esfera o elipsoide sumergido en un medio homogéneo infinito. La teoría fue desarrollada por Gustav Mie en 1908 en un esfuerzo por entender el cambio de color de las disoluciones coloidales de partículas de oro debido a modificaciones en su tamaño y concentración. El desarrollo de la teoría que se presente a continuación parte de la suposición de que un campo electromagnético armónico en el tiempo atraviesa un medio isótropo, homogéneo y lineal. Por lo que los campos eléctrico y magnético cumplen que:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (\text{A.1})$$

donde $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$. Además, se sabe también que la divergencia y el rotacional de los campos, con las hipótesis anteriores cumplen que:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}, \quad \nabla \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} \quad (\text{A.3})$$

Para reducir el problema a la resolución de una ecuación de onda escalar, se hace uso de campos vectoriales auxiliares, que se definen como:

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi) \quad (\text{A.4})$$

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \quad (\text{A.5})$$

donde \vec{c} es un vector constante arbitrario y ψ es una función escalar auxiliar. Estos campos auxiliares cumplen exactamente las mismas propiedades que los campos magnético y eléctrico: su divergencia es cero y el rotacional de uno es proporcional al otro.

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{N} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}, \quad \nabla \times \vec{M} = k\vec{N} \quad (\text{A.7})$$

Además, haciendo uso de las identidades vectoriales en las que interviene la divergencia y el rotacional se tiene que:

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times \left[\vec{c} \left(\nabla^2 \psi + k^2 \psi \right) \right], \quad \nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Por lo tanto, para que estos campos auxiliares cumplan una ecuación de onda análoga a la de los campos eléctrico y magnético, debe ocurrir que:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (\text{A.9})$$

La función escalar auxiliar debe cumplir la ecuación de onda escalar, lo que reduce significativamente la dificultad del problema. A esta función se la denomina **función generadora** y al vector \vec{c} , **vector guía**. La forma de la función generadora se elige en función del problema a tratar. En este caso, puesto que se tiene una esfera, la función generadora consistirá en una solución de la ecuación (A.9) en coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{A.10})$$

Procediendo mediante separación de variables, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[k^2 r^2 - n(n+1) \right] R = 0 \quad (\text{A.13})$$

Las soluciones para estas tres ecuaciones diferenciales independientes son conocidas. En el caso de la ecuación (A.11), son las funciones armónicas, para la ecuación (A.12) son los polinomios de Legendre y en el caso de la ecuación (A.13), las funciones de Bessel.

A partir de ellas, se obtiene la solución para la función generadora y, volviendo hacia atrás, también la forma de los campos auxiliares \vec{M} y \vec{N} . A partir de estos campos y relacionándolos con el campo

electromagnético se obtienen las funciones de dispersión, que permiten conocer la sección eficaz de scattering. Para ver el desarrollo exhaustivo del proceso, se consultar [9].

$$A(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n \cos(\theta) + b_n \tau_n \cos(\theta)\} \quad (\text{A.14})$$

$$B(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n \cos(\theta) + a_n \tau_n \cos(\theta)\} \quad (\text{A.15})$$

π_n y τ_n son las funciones angulares de Mie que describen la dependencia angular de la luz radiada en función de los polinomios de Legendre.

$$\pi_n \cos(\theta) = \frac{1}{\sin(\theta)} P_n^1 \cos(\theta) \quad (\text{A.16})$$

$$\tau_n \cos(\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1 \cos(\theta) \quad (\text{A.17})$$

La sección eficaz de scattering se expresa por tanto como:

$$\sigma(\theta, \phi) = A(\theta) \sin(\phi) \hat{e}_\phi + B(\theta) \cos(\phi) \hat{e}_\theta \quad (\text{A.18})$$

donde \hat{e}_ϕ y \hat{e}_θ son los vectores unitarios de la base en coordenadas esféricas. Así mismo, la expresión de las coordenadas paralela y perpendicular del campo dispersado en función del campo incidente es:

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel sca} \\ E_{\perp sca} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B(\theta) & 0 \\ 0 & A(\theta) \end{bmatrix} \cdot \frac{e^{-ikr+ikz}}{ikr} \cdot \begin{bmatrix} E_{\parallel 0} \\ E_{\perp 0} \end{bmatrix} \quad (\text{A.19})$$

donde el subíndice θ significa incidente y sca dispersado. Además k es el vector de ondas de la radiación incidente. Por este motivo, la intensidad del haz dispersado se puede poner en función de la intensidad del haz incidente, mediante la siguiente expresión:

$$I_{sca} = I_0 |\sigma(\theta, \phi)|^2 \frac{1}{k^2 r^2} \quad (\text{A.20})$$

donde r es la componente radial del vector de posición. Por otro lado, las funciones de dispersión, se expresan en términos de los coeficientes de Mie a_n y b_n :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - \zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (\text{A.21})$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - m\zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (\text{A.22})$$

donde $m = \frac{n_p}{n_m}$ es el índice de refracción relativo y $x = \frac{2\pi a_p}{\lambda_m}$ es el tamaño reducido de la nano partícula, con a_p el radio de la partícula y λ_m la longitud de onda incidente en el medio dieléctrico. ψ_n y ζ_n son los polinomios de Riccati de primera y tercera especie. Estos coeficientes de Mie son los

parámetros fundamentales en las secciones eficaces de scattering σ_{sca} y absorción σ_{abs} y son lo que determinaran sus formas espectrales. Sus expresiones quedan por lo tanto como:

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{A.23})$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)[\Re(a_n + b_n) - (|a_n|^2 + |b_n|^2)] \quad (\text{A.24})$$

Las eficiencias de scattering Q_{sca} y absorción Q_{abs} , se expresan en términos de las secciones eficaces como:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi a_p^2} \quad (\text{A.25})$$

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi a_p^2} \quad (\text{A.26})$$

donde a_p es el radio de la nanopartícula. Por último, la sección eficaz de scattering junto con las funciones de scattering se puede expresar la función de fase, que es la determina como se distribuye la intensidad angularmente en el espacio. Su expresión queda como:

$$p(\theta) = \frac{\lambda_m}{2\pi\sigma_{sca}}(|A(\theta)|^2 + |B(\theta)|^2) \quad (\text{A.27})$$

A.2. Aplicación: LSPR

En el apéndice anterior se ha visto como hallar las expresiones de las secciones eficaces de scattering y absorción para una nanopartícula esférica a partir de la teoría de Mie. Aquí, se pretende conectar como los resultados obtenidos se asocian a resonancias plasmónicas localizadas para una partícula metálica en la que se incide con luz. Para ello se parte de las expresiones de campo eléctrico de una partícula en presencia de un campo eléctrico cuando se cumple que ($a \ll \lambda$) da das por las ecuaciones (B.36) y (B.37). Por comodidad se reescriben a continuación:

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) \\ \vec{E}_2 &= E_0 (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta)\end{aligned}$$

Se considera que la expresión se corresponde con la del desarrollo multipolar hasta el orden dipolar, entonces se tiene:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_2 a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \vec{E}_0 \quad (\text{A.28})$$

donde ϵ_1 es la constante dieléctrica de la nanopartícula, ϵ_2 la del medio en el que está inmersa y a su radio. r es la distancia al centro de la nano partícula y E_0 es el campo incidente en el marco de la aproximación cuasi-estática. Esto muestra que el campo en el exterior de la nanopartícula corresponde con la superposición del campo incidente junto con el campo producido por el dipolo inducido. A partir del momento dipolar, se puede definir la polarizabilidad como magnitud que mide la capacidad de una estructura de ser inducida un dipolo instantáneo. Comparando el momento dipolar ideal con el obtenido en la ecuación (A.28) se tiene que:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (\text{A.29})$$

Observando la ecuación (A.29), se aprecia que existe un punto critico definido cuando el denominador de la expresión se minimiza. En este punto la polarizabilidad aumenta considerablemente y en consecuencia el campo eléctrico en el exterior se realza por el dipolo generado por la nanopartícula. El mínimo es alcanzado cuando se cumple que:

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_2 \quad (\text{A.30})$$

Esta condición, conocida como *condición de Fröhlich*, establece las condiciones bajo las que se produce un plasmón superficial localizado ideal. Por último, se obtienen las expresiones para las secciones eficaces de scattering y absorción, las cuales presentan el mismo punto crítico que la polarizabilidad.

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (\text{A.31})$$

$$\sigma_{abs} = kIm[\alpha] = 4\pi ka^3 Im \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (\text{A.32})$$

Al igual que en el caso anterior, estas expresiones se obtienen para el caso de una partícula pequeña en comparación con la longitud de onda, por lo que solo se aprecia la contribución dada por la resonancia dipolar. Si se quiere realizar un cálculo más exhaustivo, entonces se debe recurrir al desarrollo de Mie tal como se expuso anteriormente, cuyos resultados daban como solución las ecuaciones (A.23) y (A.24). Calculando algunos coeficientes de Mie a_n y b_n hasta el orden $O(x^6)$ se puede apreciar como influye el tamaño en la aparición de más términos, puesto que el coeficiente del parámetro x crece, para los órdenes dipolares eléctricos y magnéticos a_1 y b_1 y los cuadrupolares a_2 y b_2 .

$$a_1 = -\frac{ix^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{ix^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 + O(x^7) \quad (\text{A.33})$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2 - 1) + O(x^7) \quad (\text{A.34})$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3} + O(x^7) \quad (\text{A.35})$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (\text{A.36})$$

donde m es el índice de refracción relativo y $x = \frac{2\pi a}{\lambda_m}$, con λ_m la longitud de onda en el medio dieléctrico y a el radio de la nanopartícula. Como se comentaba anteriormente, es destacable la dependencia del parámetro x , donde se ve que al aplicar la condición ($\lambda \gg a$), ocurre que $x \ll 1$, por lo que los términos mayores al dipolar son despreciables. Y aunque se esté hablando de partículas metálicas realmente con Mie tanto en aproximación cuasi-estática como de manera general, los coeficientes permiten explicar los picos en las secciones eficaces de la nanopartícula. Esto se muestra en las eficiencias de scattering en la [Figura A.1](#).

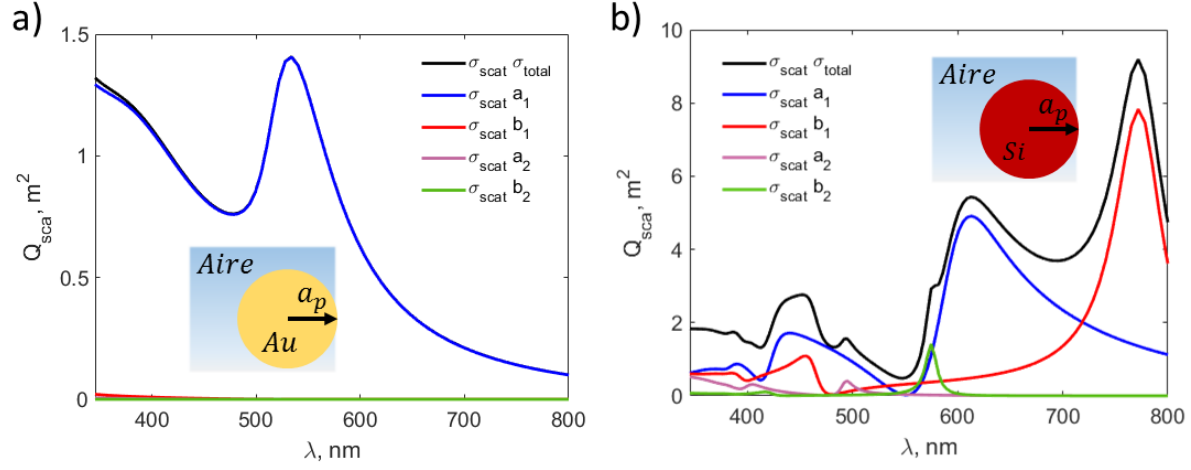


Figura A.1. Eficiencias de Scattering de una nanopartícula de oro con radio $a_p = 50nm$ (izquierda) y una de silicio con radio $a_p = 100nm$ junto con los picos multipolares más relevantes que más contribuyen.

En el caso de la partícula de oro, aparece un único pico asociado al término dipolar eléctrico puesto que su tamaño aun puede considerarse que se encuentra en el régimen cuasi estático, mientras que la partícula dieléctrica es mucho más grande y puede apreciarse la contribución de picos asociadas a resonancias de orden mayor.

Apéndice B

Deducción de la forma funcional del campo: SPP y LSPR.

B.1. Descripción del campo electromagnético de un SPP

La descripción de los plasmones superficiales se basa en la resolución de las ecuaciones de Maxwell para unas condiciones de contorno específicas. El problema en cuestión se esquematiza en la [Figura B.1](#).

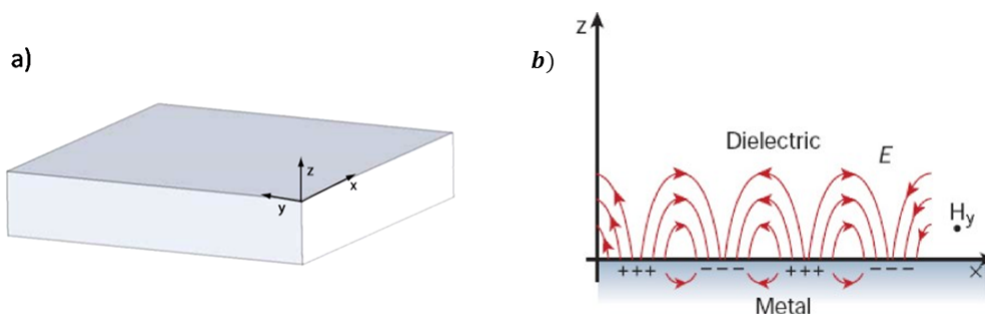


Figura B.1. a) Esquema de la geometría del problema. b) Sección transversal del plano xz con la propagación esquematizada del plasmón superficial. Se denomina medio 1 al metal y medio 2 al dieléctrico. [33]

Por lo tanto, se considera un sistema compuesto de dos medios **semi infinitos** (dieléctrico-metal) separados por una interfaz plana, en la cual se propaga el plasmón. Para simplificar el desarrollo se considera una sección plana, de tal manera que el plasmón se propaga a lo largo del eje x. Las ecuaciones de Maxwell a resolver se encuentran en ausencia de corrientes ni cargas externas:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{B.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{B.4})$$

Teniendo en cuenta que la derivada temporal conmuta con el rotacional y considerando las leyes de Faraday y de Ampère-Maxwell, se tiene:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (\text{B.5})$$

Ahora utilizando la identidad vectorial $\nabla \times \nabla \times \vec{F} = \nabla(\nabla \cdot \vec{F}) - \nabla^2 \vec{F}$:

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (\text{B.6})$$

Se usa la regla de Leibniz para la divergencia: $\nabla(\epsilon \vec{E}) = \nabla(\epsilon) \vec{E} + \epsilon \nabla(\vec{E})$, quedando:

$$\nabla\left(-\frac{1}{\epsilon} \vec{E} \nabla \epsilon\right) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{B.7})$$

Se impone la condición de que $\epsilon(\lambda)$ es constante para los materiales, ya que se asume medios homogéneos, cuando se fija λ :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.8})$$

Finalmente, se supone el caso de un campo con dependencia armónica en el tiempo ($E(\vec{r}, t) = E(\vec{r})e^{-i\omega t}$), entonces se tiene:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) + k_0^2 \epsilon_r \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{B.9})$$

Ahora se toma el campo definido en dos dimensiones y se desplaza sobre el eje x , $E(x, y, z) = E(z)e^{i\beta x}$, obteniendo la siguiente ecuación de ondas:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon_r - \beta^2) E(z) = 0 \quad (\text{B.10})$$

donde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ y β es la constante de propagación. El desarrollo del campo magnético es idéntico, salvo que se elimina el campo eléctrico de las ecuaciones de Maxwell. Por lo que su ecuación presenta una forma muy similar.

Una vez se ha obtenido la ecuación de ondas, se establece el sistema de ecuaciones que relaciona los campos magnéticos y eléctricos entre si. Se vuelve a utilizar las leyes de Faraday y de Ampère-Maxwell suponiendo armonicidad temporal en ambos campos. Expresando el rotacional en sus derivadas parciales y teniendo en cuenta las relaciones de constitución en medios no magnéticos se tiene:

$$\left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) = i\omega\mu_0 (H_x, H_y, H_z) \quad (\text{B.11})$$

$$\left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z}, \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x}, \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) = -i\omega\epsilon_0\epsilon (E_x, E_y, E_z) \quad (\text{B.12})$$

Teniendo en cuenta las premisas iniciales, se considera una onda propagante en el eje x $\left(\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow i\beta\right)$ y homogénea en y $\left(\frac{\partial}{\partial y} \rightarrow 0\right)$, por lo que las ecuaciones quedan como:

$$\left(-\frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z, i\beta E_y \right) = i\omega\mu_0 (H_x, H_y, H_z) \quad (\text{B.13})$$

$$\left(\frac{\partial H_y}{\partial z}, i\beta H_z - \frac{\partial H_x}{\partial z}, -i\beta H_y \right) = -i\omega\epsilon_0\epsilon (E_x, E_y, E_z) \quad (\text{B.14})$$

Como se puede apreciar, el sistema se divide en dos subsistemas independientes entre si, con dos tipos de soluciones distintas, la transversal magnética (p-polarizada) y la transversal eléctrica (s-polarizada). Estos sistemas quedan como:

$$(E_x, E_y, E_z) = \left(-i\frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, 0, -\frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon} H_y \right) \quad (\text{B.15})$$

$$(H_x, H_y, H_z) = \left(i\frac{1}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, 0, \frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \right) \quad (\text{B.16})$$

En ambos casos, los campos H_y y E_y , están determinados por la ecuación (B.10). Resolviendo ambos sistemas, tenemos dos bloques de soluciones:

1. Solución de onda transversal magnética:

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{B.17})$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{B.18})$$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{B.19})$$

para $z < 0$.

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{B.20})$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{B.21})$$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{B.22})$$

para $z > 0$. Donde los subíndices representan el medio 1 y 2 respectivamente. El resto de variables están definidas anteriormente.

2. Solución de onda transversal eléctrica:

$$H_x(z) = -iA_2 \frac{1}{\omega\mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{B.23})$$

$$H_z(z) = A_2 \frac{\beta}{\omega\mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{B.24})$$

$$E_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{B.25})$$

para $z < 0$.

$$H_x(z) = A_1 \frac{1}{\omega\mu_0} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{B.26})$$

$$H_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega\mu_0} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{B.27})$$

$$E_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{B.28})$$

para $z > 0$. Donde los subíndices representan el medio 1 y 2 respectivamente. Si ahora se exige que las soluciones sean continuas en la interfaz, tenemos que para el modo excitado con una onda TE:

$$A_1(k_1 + k_2) = 0 \quad (\text{B.29})$$

Si se añade las condiciones adicionales $\Re(k_1) > 0$ y $\Re(k_2) > 0$, que permiten el confinamiento en la interfaz entonces se deduce de la ecuación (B.29) que $A_1 = A_2 = 0$. Luego los modos de polarización TE no existen, lo que implica que todas las soluciones de los SSP son **ondas TM**.

B.2. Descripción del campo eléctrico de un LSPR

Para describir la forma funcional del campo electromagnético inducido de una nanopartícula al interaccionar con radiación incidente, se aplica la condición que la partícula es mucho más pequeña que la longitud de onda incidente ($a \ll \lambda$). Esto hace que el desarrollo se encuentre en el marco de la aproximación cuasi-estática, que establece que el campo que ve la nanopartícula es aproximadamente constante, por lo que todo su volumen se ve afectada a la vez por el mismo campo. Por tanto, nuestro sistema es una nanopartícula de radio a , que cumple que $a \ll \lambda$, por lo que $\vec{E}(\omega, t) \approx E_0 \vec{x}$.

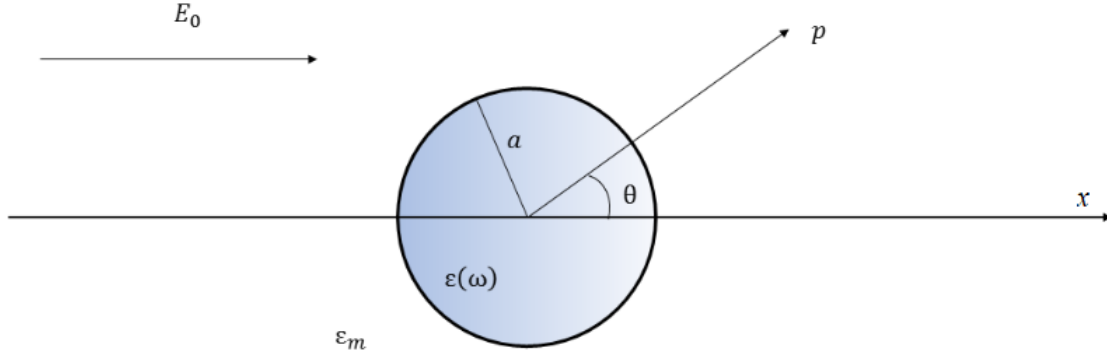


Figura B.2. Esquema del sistema considerado. E_0 es el campo incidente, a el radio de la partícula, p el momento dipolar inducido, x la dirección de incidencia, ϵ_m la permitividad del entorno dieléctrico, θ el ángulo de inclinación del momento dipolar con respecto a la incidencia y $\epsilon(\omega)$ la permitividad de la nanopartícula. [33]

En las condiciones de la [Figura B.2](#), la ecuación de Helmholtz se reduce a la ecuación de Laplace, en coordenadas esféricas.

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Phi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (\text{B.30})$$

Para resolver el problema, se desarrolla la solución en términos de los armónicos esféricos, cuyos coeficientes se obtienen de las condiciones de contorno específicas.

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} b_{l,m} \cdot \phi_{l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{B.31})$$

donde $b_{l,m}$ son los coeficientes y $\phi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$, los armónicos esféricos. De las condiciones de contorno para el campo y el vector desplazamiento en la superficie de la esfera, se tiene:

$$\left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} \right]_{r=a} = \left[\frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \right]_{r=a} \quad (\text{B.32})$$

$$\varepsilon(\omega) \left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right]_{r=a} = \varepsilon_m \left[\frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right]_{r=a} \quad (\text{B.33})$$

donde Φ_1 es el potencial dentro de la esfera y $\Phi_2 = \Phi_{sca} + \Phi_0$ el potencial fuera con las contribuciones del potencial incidente y de scattering. A continuación, se renombra $\epsilon(\omega) = \epsilon_1$ y $\epsilon_m = \epsilon_2$. De la evaluación de estas condiciones de contorno, se tiene que:

$$\Phi_1 = -E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} r \cos \theta \quad (\text{B.34})$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (\text{B.35})$$

Donde finalmente, teniendo en cuenta que $\vec{E} = -\nabla \Phi$:

$$\vec{E}_1 = E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (\text{B.36})$$

$$\vec{E}_2 = E_0 (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (\text{B.37})$$